

---

# **Reaktivitätsstudien zur Aktivierung kleiner Kohlenwasserstoffe an Übergangsmetallclustern**

---

Am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades “Doktor der Naturwissenschaften”

genehmigte

Dissertation  
(D386)

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Britta Pfeffer

Betreuer: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache 8. Juli 2008

Technische Universität Kaiserslautern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Juni 2008 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg angefertigt.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens: 09.01.2008

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08.07.2008

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Gerhards



MEINEN ELTERN



Experience is what you get when  
you don't get what you wanted.

---

*(Randy Pausch)*





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimenteller Teil</b>	<b>3</b>
2.1. Metallcluster und Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie . . . . .	3
2.1.1. Laserverdampfungs-Quelle zur Erzeugung von Metallclustern . . . . .	3
2.1.2. Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie . . . . .	5
2.1.3. Ionentransfer . . . . .	8
2.1.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	10
2.2. Der Freie-Elektronen-Laser am <i>CLIO</i> und das Esquire Massenspektrometer .	14
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>17</b>
3.1. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Homo- und Heterocyclen . .	17
3.1.1. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Systemen . . . . .	18
3.1.2. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Heterocyclen . . . . .	19
3.2. Reaktivität von Cobaltclustern . . . . .	24
3.2.1. Reaktion von Cobaltclustern mit Ethan . . . . .	24
3.2.2. Reaktion von Cobaltclustern mit Benzol . . . . .	31
3.2.3. Reaktion von Cobaltclustern mit Distickstoffmonoxid . . . . .	42
3.3. Reaktivität von Rhodiumclustern . . . . .	47

3.3.1. Reaktivität von Rhodiumclustern mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol . . . . .	48
3.3.2. Reaktion von Rhodiumclustern mit Distickstoffmonoxid . . . . .	86
3.4. Erste Reaktivitätsstudien mit Nickelclustern . . . . .	94
3.4.1. Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid . . . . .	95
3.4.2. Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Methanol und Ethanol . . .	104
3.5. IRMPD von Adipinsäure, Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink . . . . .	115
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
Abbildungsverzeichnis . . . . .	139
Tabellenverzeichnis . . . . .	143
Danksagung . . . . .	145
<b>A. Anhang</b>	<b>147</b>

# 1. Einleitung

Der Katalyse kommt in der chemischen Stoffumwandlung eine Schlüsselrolle zu. Neben der Anwendung in der industriellen Synthese werden auch für biologische Reaktionen und in der Umwelttechnik Katalysatoren benötigt. Etwa 75 % aller Chemikalien werden unter der Verwendung von Katalysatoren hergestellt [1]. Aus kohlenwasserstoffhaltigen Rohstoffen, wie Öl, Erdgas und Kohle, erfolgt die Umsetzung zu nur zehn Basischemikalien, woraus über Zwischenstufen und unter Einsatz von Katalysatoren dann Spezialchemikalien hergestellt werden [2]. Es ist natürlich wünschenswert diese Prozesse möglichst effizient durchzuführen, jedoch gibt es keine umfassende Theorie der Katalyse, so dass letztlich empirische Regeln zur Optimierung verwendet werden.

Studien in der Gasphase bieten detaillierte Einblicke in vielfältige Elementarprozesse. Es ist unbestritten, dass Gasphasenuntersuchungen kein exaktes Abbild vom Ablauf einer Reaktion bezogen auf den Mechanismus, die Energetik und die Kinetik an realen Katalysatoren geben. Trotzdem ist es möglich und wünschenswert, unter wohldefinierten Bedingungen energetische und kinetische Parameter für die Bindungsbildung und den Bindungsbruch zu untersuchen [3]. Es können somit grundlegende Vorstellungen über katalytische Reaktionsmechanismen gewonnen und auch Zwischenstufen charakterisiert werden [4][5].

Übergangsmetallcluster dienen als einfache Modellsysteme für die heterogene Katalyse. Cluster besitzen abhängig von ihrer Größe unterschiedliche Geometrien [6]. Die Koordinierung der einzelnen Metallatome variiert deutlich. Besonders Cluster mit weniger als 20 Atomen zeigen eine starke Größenabhängigkeit ihrer Reaktivität [7][8]. Durch die Kombination mit theoretischen

schen Studien besteht die Perspektive, zusätzliche und genauere Einblicke in die an Clustern ablaufenden Reaktionen zu gewinnen [9][10][11]. In der Vergangenheit konnten bereits erfolgreich ganze Katalysezyklen unter thermischen Bedingungen untersucht werden, wie Böhme und Schwarz 2005 in einem Aufsatz zusammenfassten [3]. Jeder katalytische Prozess lässt sich in folgende Schritte unterteilen: die Adsorption des Reaktanden an einer Oberfläche, die reaktive Umsetzung und anschließend die Desorption des Produktes. Metalle, die sofort unter irreversibler Bildung von Carbiden reagieren, sind aus Sicht der chemischen Katalyse von geringem Interesse. Andreoni et. al. [12] zeigten spezielle Trends für die Reaktivität von Übergangsmetalloberflächen mit diatomaren Molekülen auf. Je weiter links ein Metall im Periodensystem steht, desto größer ist die Tendenz zur Dissoziation des Substrates. Die Grenze zwischen dissoziativer und molekularer, also intakter, Adsorption verschiebt sich nach links beim Übergang von 3d über 4d hin zu 5d Metallen [12][13]. Im Hinblick auf katalytische Prozesse ist es notwendig, dass der Reaktand intakt adsorbiert bzw. nur teilweise aktiviert wird. Nur so ist es möglich, dass ein weiteres Substrat auf dem Cluster mit dem ersten reagieren kann und eine günstige Abgangsgruppe entsteht, die sich als Produkt ablösen und den reinen Cluster hinterlassen kann. In diesem Fall wäre der katalytische Kreislauf geschlossen.

Nach der Installation eines neuen Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometers (FT-ICR-MS) in Kaiserslautern wurde als erste Cluster-Gasphasenstudie eine systematische Untersuchung von Niobclustern mit aromatischen und heteroaromatischen Systemen durchgeführt. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt jedoch aufgrund ihres katalytischen Interesses auf den späten Übergangsmetallclustern. Wie bereits beschrieben, ist die Tendenz zu intakter Adsorption bei diesen Metallen größer als bei frühen. Cobaltcluster werden auf ihre Reaktivität bezüglich Ethan, Benzol und Distickstoffmonoxid untersucht. Es folgt eine vergleichende Studie an Rhodiumclustern in der Umsetzung mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol. Abschließend wird die Möglichkeit überprüft, Kohlenmonoxid mittels Distickstoffmonoxid katalytisch an Nickelcluster-Kationen zu oxidieren. Zur Strukturaufklärung von gespeicherten Ionen dient die IRMPD-Spektroskopie unter Verwendung des Frei-Elektronen-Lasers in Paris benutzten. Hier werden erste IRMPD-Spektren von Adipinsäure, Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink gezeigt und diskutiert.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Metallcluster und Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie

Das Thema dieser Arbeit sind Reaktivitätsstudien an Metallclustern. Im Folgenden wird die hierfür verwendete Laserverdampfungsquelle und das Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer vorgestellt. Eine Erklärung, wie aus den kinetischen Daten die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, schließt sich an.

#### 2.1.1. Laserverdampfungs-Quelle zur Erzeugung von Metallclustern

Die Metallclustererzeugung erfolgte mittels einer gepulsten Laserverdampfungsquelle. Bondybey und English [14] sowie die Gruppe von Smalley [15] entwickelten diesen experimentellen Aufbau parallel. Ein fokussierter Laser erzeugt über der Metalloberfläche ein Plasma hoher Temperatur ( $> 1000$  K). Durch ein schnell schaltendes gepulstes Ventil vermischt sich das Metallplasma mit dem Trägergas. Im anschließenden Expansionskanal wachsen die neutralen und auch die geladenen Cluster an. Durch die adiabatische Expansion des Heliumträgergases ins Hochvakuum kühlen die Cluster ab.

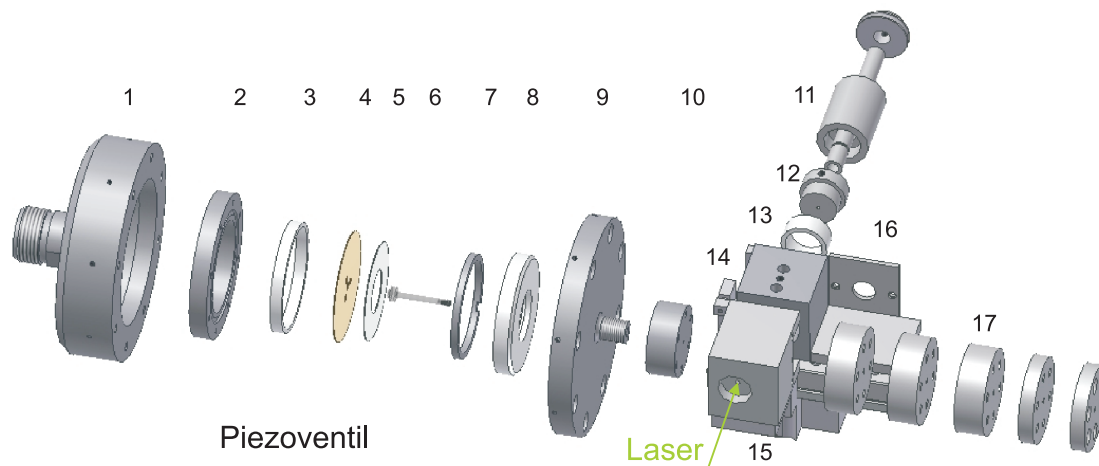


Abbildung 2.1.: Explosionszeichnung der Laserverdampfungsquelle [17].

1 Piezogehäuse, 2 Andruckplatte, 3 Teflonring, 4 Titanscheibe, 5 Piezokeramik, 6 Stößel mit Dichtung, 7 Kontaktierring, 8 Aufnahmeplatte, 9 Piezoaufhängung, 10 Düse, 11 Kugellager und Achse, 12 Targethalter, 13 Teflonring, 14 Quellbasis, 15 Verdampfungsblock, 16 Motorblech, 17 Expansionskanäle

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau der in Kaiserslautern verwendeten Laserverdampfungsquelle dargestellt. Der erste Teil (1–10) stellt das selbst gebaute Piezoventil dar, dessen Entwicklung auf Proch und Tricker zurückgeht [16]. In dem Piezogehäuse befindet sich die auf eine Titanscheibe aufgeklebte Piezokeramik. Diese wird über ein Kabel an der Titanscheibe geerdet. Die Spannung wird über den Kontaktierring angelegt. Der Stößel ist mit einer *Composit*-Dichtung versehen, die die Öffnung der Düse (Durchmesser 1 mm) abdichtet. Zur Erzeugung der geeigneten Pulse muss die Justage der Düse sehr genau erfolgen. Nach der Abdichtung der Verschraubung durch Teflonband wird die Düse soweit aufgeschraubt, bis bei einem Anlegen der Spannung ein scharfer Puls entsteht. Das Metalltarget (Metallfolie mit 0,1–0,5 mm Dicke) wird auf den Targethalter aufgeklebt. Das Kugellager wird durch einen Kleinstgetriebemotor rotiert. Im Verdampfungsblock trifft der Laser auf das Metalltarget. Senkrecht dazu erfolgt der Gaspuls und die Expansion. Die Durchmesser der einzelnen Kanäle wurden zum vorherigen Aufbau vergrößert (Expansionskanal von 1,0 mm auf 1,5 mm bzw. 2 mm). Metallablagerungen führen so erst nach längerer Betriebszeit zum Verschluss des Einschusskanals. In Kaiserslautern wird als Verdampfungslaser ein Frequenz verdoppelter Nd:YAG-Laser (Continuum Surelite II) mit der Wellenlänge 532 nm verwendet.

### 2.1.2. Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-- Massenspektrometrie

Die hier durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an einem modifizierten Apex III FT-ICR-Massenspektrometer der Firma Bruker. Der Aufbau in Kaiserslautern FRITZ, *Fouriertransform Reactive Investigation Test Zoo*, ermöglicht die Untersuchung von verschiedenen Ionen. Durch den Einbau einer Quadrupolionenweiche ist der wechselnde Betrieb von unterschiedlichen Ionenquellen möglich. Neben der bereits beschriebenen Laserverdampfungsquelle befindet sich auf der Magnetfeldachse eine Apollo *elektrospray ionisation*-Quelle (ESI) [18][19]. Zusätzlich ist eine *laser induced liquid bead ion desorption*-Quelle (LILBID), die im Arbeitskreis Brutschy entwickelt wurde [20][21], an der Quadrupolionenweiche angebaut.

Die experimentelle Möglichkeit, Ionen in der Gasphase in einer *trapped-ion cell* mittels Ionen-Cyclotron-Resonanz-Technik zu speichern [22], wurde durch die Verwendung von supraleitenden Magneten weiterentwickelt [23]. Die Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Technik wird im Folgenden kurz beschrieben [24][25]. Auf ein Ion in einem räumlich einheitlichen elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und magnetischen Feld  $\mathbf{B}$  wirkt die Lorentz-Kraft nach (2.1), mit der Masse  $m$ , der Ladung  $q$  und der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  des Ions.

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.1)$$

Im Folgenden wird (2.1) ohne elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  betrachtet. Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich, liegt das Magnetfeld in z-Richtung  $\mathbf{B} = B_0\mathbf{k}$ . Mit der daraus resultierenden Winkelbeschleunigung  $dv/dt = v_{xy}^2/r$  erhält man (2.2).

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B_0 \quad (2.2)$$

Der Abstand zwischen Ion und dem Mittelpunkt der Cyclotronbahn ist mit  $r$  gegeben. Die Geschwindigkeit in der  $xy$ -Ebene ist  $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ . Die Winkelgeschwindigkeit um die

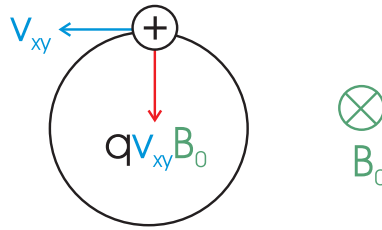


Abbildung 2.2.: Entstehung der Cyclotronbewegung: Auf ein Ion, das sich in der Papierebene bewegt, übt das Magnetfeld senkrecht zur Papierebene die Lorentzkraft (rot) aus, die es auf eine Kreisbahn zwingt [24].

z-Achse  $\omega$  ist nach (2.3) definiert.

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} \quad (2.3)$$

Es ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit mit (2.2) die Cyclotron-Frequenz  $\nu_c$  (2.5).

$$m \omega^2 r = q B_0 \omega r \quad \Rightarrow \quad \omega_c = \frac{q B_0}{m} \quad (2.4)$$

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \nu_c = \frac{q B_0}{m 2\pi} \quad (2.5)$$

Es ist nun ersichtlich, dass gleiche Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse die gleiche Cyclotron-Frequenz besitzen, unabhängig von der anfänglichen Geschwindigkeit. Wie man zeigen kann, geht die Massenauflösung mit der Frequenzauflösung einher [24].

Durch das statische Magnetfeld werden die Ionen durch die Cyclotron-Bewegung in der xy-Ebene gehalten. Um eine mögliche Bewegung in der z-Achse parallel zum Magnetfeld zu verhindern, muss ein geringes elektrostatisches Potential an den *trapping*-Elektroden angelegt werden. Das Ion ist dadurch in einem quadratischen Potential gefangen und oszilliert entlang der z-Achse mit der so genannten *trapping*-Bewegung.

Die Magnetron-Bewegung ergibt sich aus einer relativ langsamen massenunabhängigen Präzession des Ions entlang eines elektrostatischen Potentials. Daraus ergibt sich in Abbildung 2.3 eine kreisförmige Bewegung um das Zentrum entlang des konstanten Potentials. Sie kann für die FT-ICR-Anwendung vernachlässigt werden.



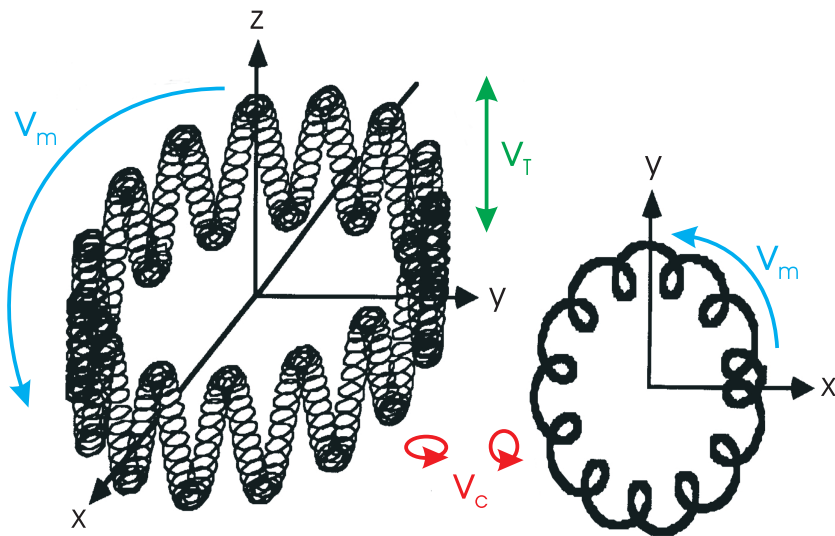


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der drei Bewegungen eines Ions gefangen in einem einheitlichen Magnetfeld und einem elektrostatischen Quadrupolfeld, die Cyclotron- ( $v_c$ ), Magnetron- ( $v_m$ ) und *trapping*-Bewegung ( $v_T$ ). [24]

Das Ionenpaket bewegt sich anfänglich auf den Cyclotron-Bahnen um die  $z$ -Achse. Diese müssen räumlich kohärent werden, um ein detektierbares Signal zu erhalten. Hierfür erfolgt eine resonante Anregung in Phase durch ein hochfrequentes elektrisches Feld. Bei einer Anregung auf Kreisbahnen, die etwas kleiner sind als der Abstand der Detektionsplatten, kann der induzierte Bildstrom gemessen werden. Hierfür muss die Anregung ausgeschaltet werden. Die Fourier-Transformation konvertiert das Signal von der Zeit- in die Frequenz-Domäne, siehe Abbildung 2.4.

Die ICR-Zelle besteht aus gegenüberliegenden Anregungs- und Detektionsplatten. Es ist eine Vielzahl von Zellgeometrien entwickelt worden, unter anderem kubische, zylindrische und hyperbolische. Diese Standardzellen haben das Problem, dass Ionen in der  $z$ -Achse verloren gehen können (*z-ejection*). Die in Kaiserslautern verwendete von Caravetti entwickelte *infinity*-Zelle verhindert dies [27]. Diese zylindrische Zelle besitzt an den *trapping*-Elektroden elf unterschiedliche Segmente. Dadurch wird das Anregungsfeld einer unendlich langen Zelle in einer endlich langen simuliert. Der Verlust der Ionen in der  $z$ -Achse wird somit verhindert.

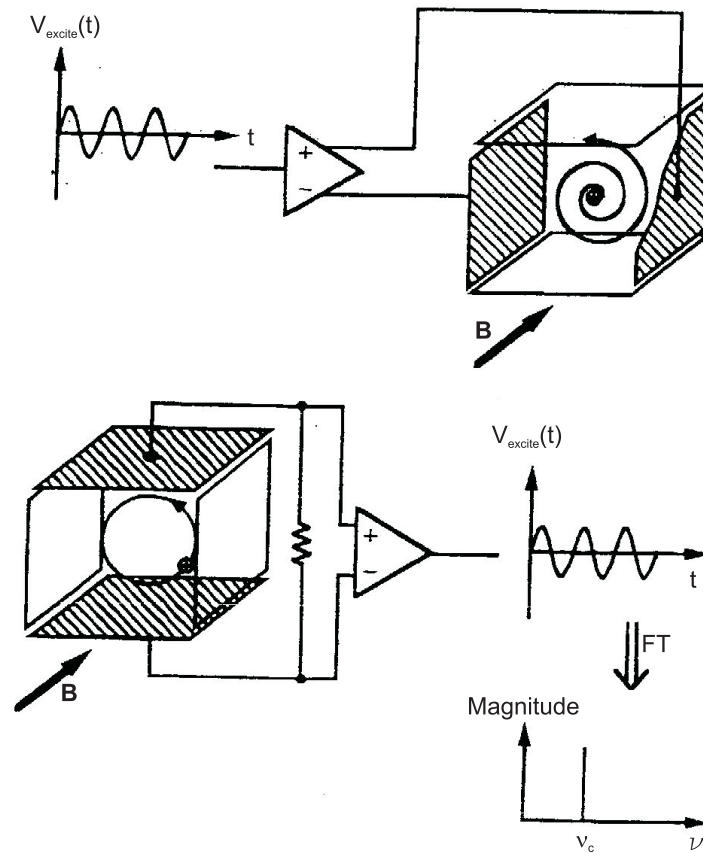


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Detektion in einem FT-ICR-Massenspektrometer. Ein Ionenpaket wird auf einen bestimmten Cyclotronradius angeregt. Anschließend erzeugt es Bildströme an den Detektionsplatten. Aus der Zeit- wird das Signal durch die *Fourier-Transformation* in die Frequenzdomäne konvertiert. Es resultiert das Massenspektrum. [26]

### 2.1.3. Ionentransfer

Nach dem Aufbau eines geeigneten Piezoventils hat sich der Ionentransfer von der Clusterquelle zur ICR-Zelle als Knackpunkt in der experimentellen Durchführung erwiesen. Das entwickelte systematische Vorgehen für den Ionentransfer zur ICR-Zelle wird im Folgenden kurz beschrieben.

Als Ausgangspunkt für die Potentiale der Ionenoptiken eignen sich frühere Einstellungen für den Transfer. Nach dem Einbau eines geeigneten Piezoventils ist der Abzugsskimmer als

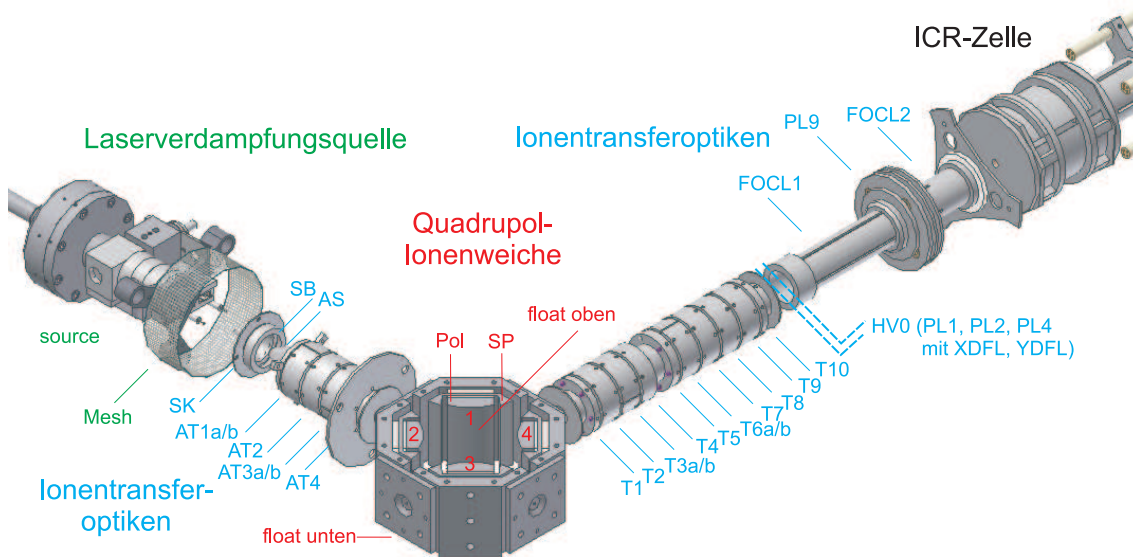


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau des FT-ICR-Massenspektrometers mit allen Ionenoptiken [17] der Laserverdampfung (grün), des Ionentransfers (blau) und der Quadrupolionenweiche (rot).

erster Kontrollpunkt hilfreich. Die dahinterliegenden optischen Elemente (AT1-AT4) müssen hierfür geerdet werden. Durch das Anlegen von Spannung auf *source*, SK (Skimmer) und SB (Schieberblende) kann man mit einem Amperemeter auf dem Abzugsskimmer den Strom messen. Er zeigt, bei welchem Heliumdruck eine Clusterbildung stattfindet und kritische Parameter wie das Gaspulsdelay (Zeit zwischen *Flashlamp*-Zündung des Lasers und dem Gaspuls) können optimiert werden. Nach dem Quadrupol bieten sich die Fokussierlinsen, FOCL1 und PL9, zur Strommessung an. Die Optik FOCL2 muss geerdet werden. Hierbei ist das Problem zu beachten, dass der Ionenstrahl um 90 Grad auf die Achse des Magnetfeldes gebogen werden muss. Daher können an den Optiken FOCL1 und PL9 die Parameter, die für die Biegung verantwortlich sind (Pol1,3 und Pol2,4) optimiert werden. Anschließend stellt die genaue Ausrichtung des Ionenstrahls auf die Mitte der Blende EV1 eine Herausforderung dar. Die Strommessung erfolgt auf EV1, hierzu müssen EV2, PV2 und PV1 geerdet und an dem *Power Splitter* die Kabel abgezogen werden (dies verhindert ein Störsignal durch die Anregungsplatten). Die Variation der geteilten Ionentransferoptiken, XDFL und YDFL, gegeneinander ergibt einen Bereich, in dem ein Strom gemessen werden kann. Die Einstellung, die den

stärksten Strom erzeugt, wird als Ausgangspunkt für die Detektion in der ICR-Zelle verwendet. Optimalerweise ergibt sich direkt, oder durch kurze Variation von XDFL und YDFL, eine Detektion der Clusterionen in der Messzelle. Anhand dieses Signals können alle Parameter optimiert werden.

### 2.1.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Da die Konzentration des zugegebenen Reaktionsgases im Vergleich zu den Cluster-Ionen während der Umsetzung als annähernd konstant angenommen werden kann, entspricht die zeitliche Änderung der Ionenintensitäten dem Verlauf einer Reaktion pseudo-erster Ordnung. Aus den gemessenen Massenspektren kann die Intensität der Peaks entweder per Hand mittels *XMASS* oder durch das Programm *peakpick* von H. Schulze [28] ermittelt werden. Mit dem Programm *llcorr* von T. Schindler erhält man eine Datei, in der den einzelnen Masse-zu-Ladungs-Werten die Ionenintensitäten bei den verschiedenen Reaktionszeiten zugeordnet werden. Anschließend werden die Produkte bestimmten Clustern mit dem Programm *c2n* zugeordnet. Nach dem Normieren der erhaltenen Ionenintensitäten auf eins kann der zeitliche Verlauf der Ionenintensitäten dargestellt werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt eine Anpassung einer Reaktion pseudo-erster Ordnung an den zeitlichen Verlauf der Ionenintensitäten.

#### Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden in dieser Arbeit durch zwei unterschiedliche Auswerteverfahren bestimmt. Zum einen kam das Programm *fit* von T. Schindler [29] und zum anderen *evofit* von M. Graf [30] zum Einsatz.

- *fit* ermöglicht, durch visuell optimiertes Fitten der Datensätze relative Geschwindigkeiten zu bestimmen [29]. Der Fehler einer Geschwindigkeitskonstanten kann in diesem Fall durch eine visuelle Abschätzung angegeben werden.

- *evofit* verwendet die Evolutionsstrategie zur Bestimmung der Geschwindigkeitsmatrix mit der Standardabweichung als Qualität für den nicht-linearen Fit [30].

Für die Bestimmung einer Obergrenze der relativen Geschwindigkeitskonstanten benötigt man das sogenannte Rauschniveau. Dieses nimmt mit steigender Reaktionszeit zu. Würde ein Produktpeak mit der gleichen Geschwindigkeit anwachsen, könnte man ihn nicht erkennen. Diese Zunahme entspricht der Obergrenze der relativen Geschwindigkeitskonstanten. Wurde das Programm *peakpick* von H. Schulze [28] verwendet, kann das dort errechnete Rauschen durch das Programm *rauschen* ausgegeben werden. Bei einer Peakauswahl per Hand durch das Messprogramm *XMASS* musste das Rauschniveau für jede Zeit durch eine Mittelung über verschiedene Rauschpeaks bestimmt werden.

### Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten

Die absolute Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{abs}}$  berechnet sich aus der relativen Geschwindigkeitskonstanten dividiert durch die Gasdichte  $\rho$ .

$$k_{\text{abs}} = \frac{k_{\text{rel}}}{\rho} \quad \text{mit } \rho = \frac{p_{\text{X}}^{\text{Zelle}}}{k_{\text{B}} T} \quad (2.6)$$

Der Zelldruck  $p_{\text{X}}^{\text{Zelle}}$  ermittelt sich aus der Gerätekonstante  $G$ , dem von der Messröhre (Granville Phillips) angezeigten Druck und der Nachweisempfindlichkeit für das Gas  $X$ . Der mul-

Gas	$R_{\text{X}}$
Distickstoffmonoxid	$1,6 \pm 0,5$
Benzol	4,02
Wasser	1,0
Methanol	1,69
Ethanol	2,04
Isopropanol	2,86

Tabelle 2.1.: Nachweisempfindlichkeit  $R_{\text{X}}$  für verwendete Gase [29][31][32].

tiplikative Gerätefaktor wurde für das Kaiserslauterner FT-ICR-Massenspektrometer von S. Wies [33] mit  $G = 40 \pm 2$  bestimmt. Er gleicht den Druckgradienten von der Druckmessröhre, die direkt an der Turbomolekularpumpe sitzt, zum Reaktionsvolumen der ICR-Zelle

## 2. Experimenteller Teil

---

aus. Zur Bestimmung wurden verschiedene einfache Reaktionen mit bekannter Geschwindigkeitskonstante reproduziert. Aus dem darüber erhaltenen Zelldruck  $p_X^{\text{Zelle}}$  wurde mittels dem bekannten  $R_x$  die Gerätekonstante bestimmt.

$$p_X^{\text{Zelle}} = \frac{G p_X^{\text{IG}}}{R_x} \quad (2.7)$$

Es ergibt sich daraus für die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten folgende Gleichung.

$$k_{\text{abs}} = \frac{k_{\text{rel}} k_B T R_x}{G p_X^{\text{IG}}} \quad (2.8)$$

Die benötigten Nachweisempfindlichkeiten kann man der Literatur [29][31][32] entnehmen. Falls keine Nachweisempfindlichkeiten in der Literatur bekannt sind, kann man sie durch die Polarisierbarkeit in  $\text{\AA}^3$  nach (2.9) bestimmen [32].

$$R_x = 0,36\alpha + 0,3 \quad (2.9)$$

### Anmerkungen zur hier verwendeten Gerätekonstanten:

Die Gerätekonstante  $G$  soll den Druckgradienten zwischen Messröhre und Reaktionsraum der ICR-Zelle ausgleichen. Da der Druck direkt an der Turbomolekularpumpe gemessen wird, ist er kleiner als der tatsächlich in der Zelle herrschende. Die hier verwendete Gerätekonstante wurde durch zwei Messungen [33] ermittelt. Vergleicht man die Gerätekonstante mit literaturbekannten Werten (Mackenzie  $4,28 \pm 0,87$  [34], Garching  $3,7 \pm 1,0$  [29]) für einen gleichen geometrischen experimentellen Aufbau, stellt man einen Unterschied um eine Größenordnung fest. Diese Differenz kann nicht durch eine andere geometrische Anordnung erklärt werden. Ein Druckgradient vom Faktor vier ist im hier verwendeten Aufbau realistisch. Der Faktor zehn wäre nur durch eine (zusätzliche) Druckstufe denkbar. Das bedeutet, dass am Kaiserslauterner FT-ICR-MS noch ein anderer Einfluss durch die Gerätekonstante ausgeglichen werden muss. Das verwendete Ionisationsvakuummeter wird durch das Magnetfeld beeinflusst. Deswegen ist es notwendig, dass die Eichung der Messröhre an der späteren Position in der

Nähe des Magneten erfolgt. Das ist bei der hier verwendeten Druckmessröhre von der Herstellerfirma nicht gemacht worden. Der Unterschied zwischen der Druckanzeige in der Nähe des Magneten und außerhalb ist ungefähr der Faktor zehn. Diese nicht exakte Druckanzeige wird durch die Gerätekongstante ausgeglichen. Es wird später gezeigt werden, dass die hier berechneten absoluten Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturwerten übereinstimmen. Für die hier vorgestellten relativen Geschwindigkeitskonstanten bedeutet dies, dass sie in der Arbeit für den gleichen Druck vergleichbar sind. Nur für einen Vergleich mit der Literatur benötigt man die absoluten Geschwindigkeitskonstanten oder muss Fehler um den Faktor zehn bei der Druckangabe beachten.

### Fehler der absoluten Geschwindigkeitskonstanten

In die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten gehen die Skalierungsfaktoren  $G$  und  $R_x$  ein. Diese sind schwer zu bestimmen und daher fehlerbehaftet. Der eingestellte Druck kann während einer Messung, abhängig vom verwendeten Reaktanden, schwanken. Daraus resultiert ein Fehler für die absolute Geschwindigkeitskonstante von 40% - 50%. Aus diesem Grund wird im Folgenden zumeist auf die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten verzichtet.

### **Stoßrate nach der *average dipol orientation*-Theorie**

Die ADO-Theorie (*average dipol orientation*) wurde von Su und Bowers entwickelt. Sie gibt das theoretische Limit der absoluten Geschwindigkeitskonstanten an. Sie basiert auf einer klassischen Trajektorie eines linearen Dipols im Feld einer Punktladung. Die Herleitung ist in der Literatur dokumentiert [35][36][37].

$$k_{ADO} = \left( \frac{q}{2\epsilon_0\sqrt{\mu}} \right) \left( \sqrt{\alpha} + c\mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi k_B T}} \right) \quad (2.10)$$

$\mu$  ist die reduzierte Masse (in den hier untersuchten Fällen des Cluster-Reaktand-Komplexes),  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $\mu_D$  das Dipolmoment (in Debye). Der Parameter  $c$  liegt zwischen 0 und 1 und kann durch das Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$  und  $\mu_D$  nach [38] bestimmt werden.

Zwei Weiterentwicklungen sind das HSA-Modell (*hard sphere average dipole orientation*) und das SCC-Modell (*surface charge capture*) [39]. Im HSA-Modell befindet sich die Ladung in der Mitte des Clusters. Dagegen wird im SCC-Modell die Ladung durch die attraktive Wechselwirkung mit dem neutralen Kollisionspartner an die Clusteroberfläche gezogen.

Die absolute Reaktionseffizienz lässt sich aus dem Quotienten der absoluten Geschwindigkeitskonstanten und der Kollisionsrate  $k_{\text{ADO}}$  berechnen.

$$\gamma = \frac{k_{\text{abs}}}{k_{\text{ADO}}} \quad (2.11)$$

### 2.2. Der Freie-Elektronen-Laser am *CLIO* und das Esquire Massenspektrometer

Anders als bei konventionellen Lasern wird bei einem Freie-Elektronen-Laser (FEL) ein hoch-energetischer Elektronenstrahl als Verstärkungsmedium verwendet. Der Elektronenstrahl wird in einem periodischen Magnetfeld (bezeichnet als *wiggler* oder Undulator) propagiert. Dabei wird Strahlung erzeugt [40]. CLIO (*Centre Laser Infrarouge d'Orsay*) ist eine Einrichtung für Benutzer des infraroten FEL in Orsay, Frankreich, der seit 1992 arbeitet. Der Elektro-

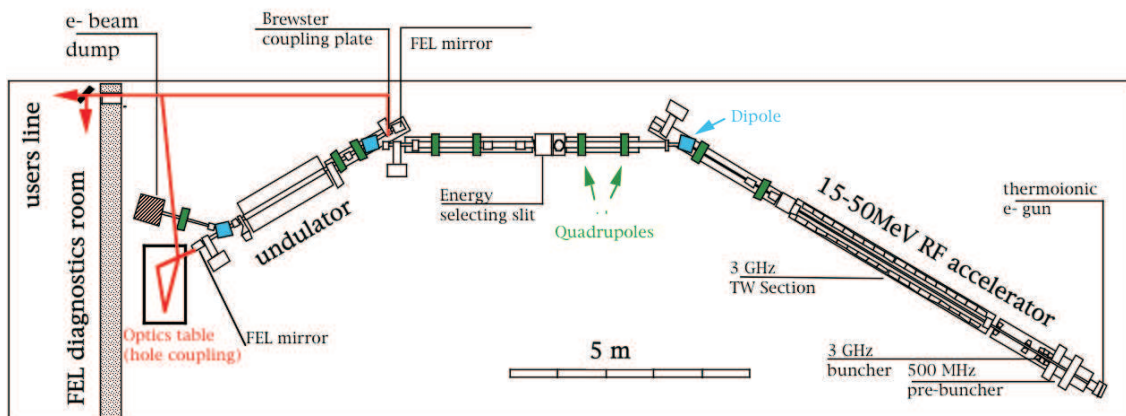


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers an CLIO [41].



nenstrahl wird durch einen RF Linearbeschleuniger bei 24–50 MeV erzeugt [42]. Die in den Undulatoren [43] emittierte Strahlung wird durch eine optische Kavität gespeichert und wechselwirkt mit dem Elektronenstrahl. Dadurch kommt es zu einer Verstärkung und Kohärenz der Strahlung. Durch ein Loch in einem Spiegel wird der Laserstrahl ausgekoppelt. Wechselbare Spiegel ermöglichen entweder das direkte Weiterleiten zu einem Experiment oder das Überwachen des Laserstrahls. Die Laserwellenlänge ist von  $\lambda = 5 \mu\text{m}$  bis  $\lambda = 50 \mu\text{m}$  einstellbar [44]. Die Laserleistung in Abhängigkeit zur Wellenlänge am Experiment ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Für eine Elektronenenergie ist ein kontinuierliches Durchstimmen der Wellenlän-

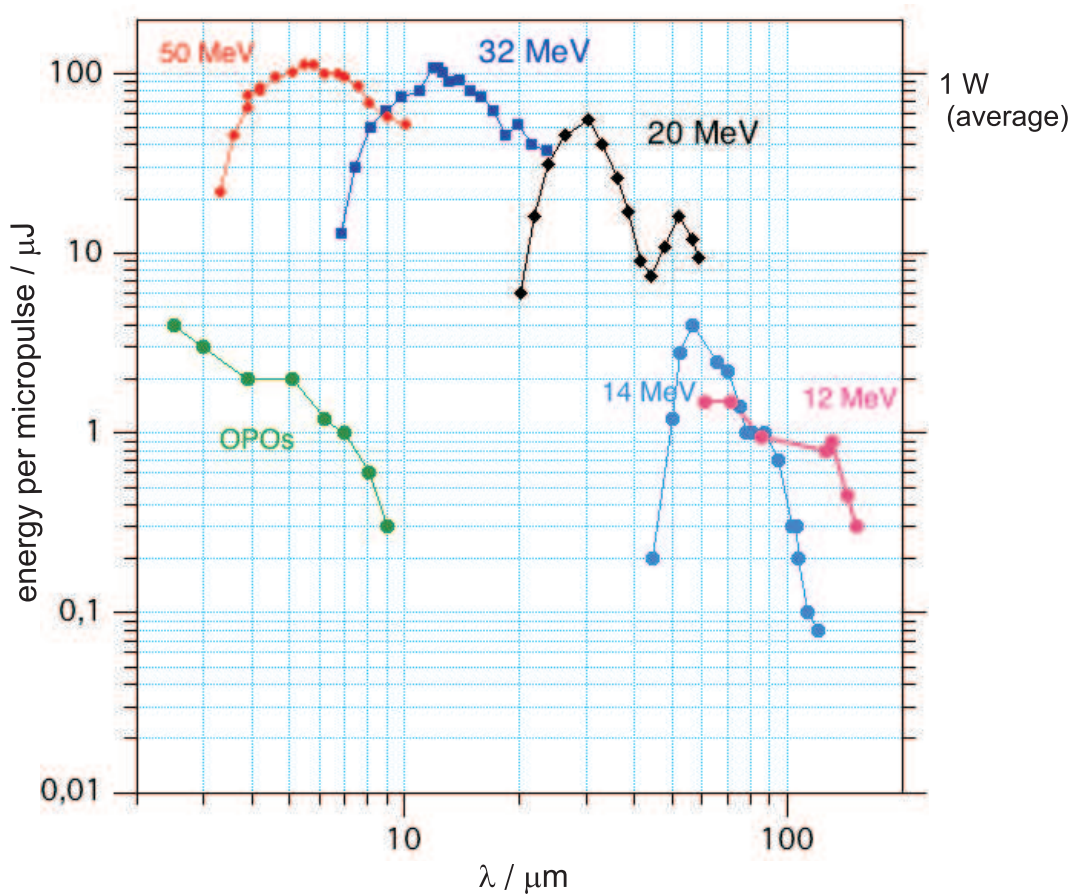


Abbildung 2.7.: Leistung des Freie-Elektronen-Lasers an CLIO am Experiment [41].

ge im Spektralbereich  $\Delta\lambda/\lambda \approx 2,5$  möglich. Durch die optische Kavität kann die relative Bandbreite auf typischerweise 0,3 % eingestellt werden. Die zeitliche Struktur des FEL beinhaltet Makropulse der Länge  $8 \mu\text{s}$ , die mit 25 Hz wiederholt werden. Die Makropulse (*macros*) beinhalten 500 Mikropulse. Die typische Energie eines Makropulses ist 25 mJ mit einer

Peakleistung von 20 MW.

Das verwendete Massenspektrometer ist ein Bruker Esquire 3000plus mit einer Paulfalle. Ein 0,7 mm Loch in der Ringelektrode erlaubt die Bestrahlung durch den infraroten FEL von CLIO. Die Fokussierung erfolgt durch eine 25 cm Fokussierlinse. Die Ionen werden im Quadrupol isoliert und können dann mit unterschiedlich vielen Makropulsen bestrahlt werden.[45][46][47]

Die Ionen werden durch eine *electrospray ionisation*-Quelle (ESI) in die Gasphase überführt. Dieses von Fenn [19] entwickelte Verfahren ermöglicht die Dispersion einer Flüssigkeit in sehr viele kleine geladene Tröpfchen durch ein elektrostatisches Feld. Es ist so auch möglich, große Biomoleküle intakt aus einer Lösung in die Gasphase zu überführen [48].

Die vorgestellte IRMPD-*efficiency* lässt sich aus dem negativen natürlichen Logarithmus des Quotienten aus Mutter-Intensität und der Summe aus Mutter- und Fragment-Intensität berechnen.

$$efficiency = -\ln \frac{I_{Mutter}}{I_{Mutter} + \sum I_{Fragmente}} \quad (2.12)$$

Zusätzlich wird die Abnahme der Mutter-Intensität nach (2.13) und die Zunahme der Fragmenten-Intensität nach (2.14) bestimmt.

$$yield_{Mutter} = 1 - \frac{I_{Mutter}}{I_{Mutter} + \sum I_{Fragmente}} \quad (2.13)$$

$$yield_{Fragment} = \frac{I_{Fragment}}{I_{Mutter} + \sum I_{Fragmente}} \quad (2.14)$$

## 3. Ergebnisse

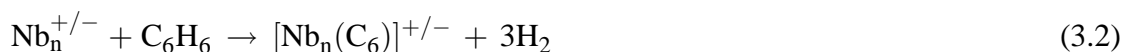
### 3.1. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Homo- und Heterocyclen

Die im Folgenden zusammengefassten Ergebnisse werden in Kürze in der Zeitschrift *the Journal of Chemical Physics* veröffentlicht. Der Entwurf des Artikels befindet sich im Anhang.

Frühere Arbeiten an größenselektierten Niobclustern mit Benzol sind der Ausgangspunkt für Reaktivitätsstudien mit aromatischen Homo- und Heterocyclen [49][50]. Hierbei liegt die Motivation in erster Linie in der konzeptionellen und systematischen Untersuchung, und weniger in der praktischen Anwendung von Niobclustern. Bei der literaturbekannten Umsetzung mit Benzol gab es Hinweise auf eine spezielle, durch den aromatischen Ring ermöglichte Anlagerungsgeometrie. Möglicherweise koordiniert das  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten halbsandwichartig an den Cluster. Interessant ist deswegen die Fragestellung, ob es einen Unterschied in der Reaktivität zwischen aromatischen (Benzol und Naphthalin) und nicht aromatischen Kohlenwasserstoffcyclen (Cyclooctatetraen) gibt. Darauf aufbauende Untersuchungen an Heteroaromaten (Thiophen, Furan und Pyrrol) sollen zeigen, ob die Reaktivität durch den aromatischen Charakter oder das Heteroatom bestimmt wird.

#### 3.1.1. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Systemen

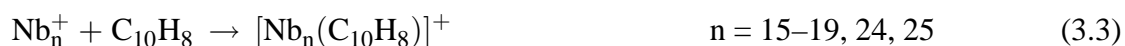
Vorherige Untersuchungen der Reaktivität von Niobclustern mit Benzol konnten in Kaiserslautern erwartungsgemäß reproduziert werden [49].  $\text{Nb}_n^{+/-}$  weisen bei der Umsetzung mit Benzol nur zwei verschiedene Reaktionsprodukte auf, die intakte Adsorption (3.1) ( $\text{Nb}_n^+$   $n = 16-19, 22$ ;  $\text{Nb}_n^-$   $n = 15, 17, 19$ ) und die Adsorption unter vollständiger Dehydrierung (3.2) ( $\text{Nb}_n^+$   $n = 12-18, 20, 21$ ;  $\text{Nb}_n^-$   $n = 9-11, 13-26$ ).



Spezielle Clustergrößen ( $\text{Nb}_{19}^+$  und  $\text{Nb}_{22}^+$ ) zeigen ausschließlich die intakte Adsorption. Die Summe der ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Anionen steigt leicht an, für die Kationen ist sie annähernd konstant. Daraus kann man folgende Schlussfolgerungen über den Mechanismus ziehen: Im Fall der intakten Adsorption (3.1) kommt es zu keiner Bindungsaktivierung. Wird jedoch eine C-H-Bindung aktiviert, kommt es zu einer konsekutiven Reaktion, dem Transfer aller Wasserstoffatome auf den Cluster. Die Desorption als molekularer Wasserstoff ist thermoneutral [7], das Reaktionsprodukt ist die Bildung eines Carbids nach (3.2). Die Adsorption an den Cluster kann man sich über eine  $\eta^6$ -Koordinierung des Benzols, halbsandwichartig, erklären.  $\text{Nb}_{19}^+$  und  $\text{Nb}_{21}^+$  stellen eine Besonderheit dar. Diese Cluster zeigen die intakte Adsorption von Benzol als dominierenden Reaktionskanal. Eine mögliche Erklärung für die Nichtaktivierung der C-H-Bindung ist eine besonders glatte Oberfläche. Aus geometrischen Gründen ist dadurch die Aktivierung der C-H-Bindung nicht möglich. Die vorgeschlagene ikosaederförmige Struktur ist bereits für andere Cluster der gleichen Größe bekannt [51].

Ausgehend von Benzol wurde in Kaiserslautern Naphthalin, ein aromatischer Bicyclus, untersucht. Dieser reagiert mit Niobcluster-Kationen ähnlich wie Benzol. Die vollständigen Dehydrierung ist der dominierende Reaktionskanal (3.4). Wiederum ist  $\text{Nb}_{19}^+$  die spezielle Clustergröße, die als dominanten Reaktionsweg Naphthalin intakt adsorbiert (3.3). Diese Beobach-

tung entspricht dem Adsorptionsbild des Benzols. Wahrscheinlich kann ein aromatischer Ring des Naphthalins über das  $\pi$ -System an den Cluster koordinieren. Spezielle Cluster sind daher nicht in der Lage C-H-Bindungen zu aktivieren, eine intakte Adsorption wird möglich.



Anders als Benzol und Naphthalin ist Cyclooctatetraen nicht planarer und somit kein Hückelaromat, die  $\pi$ -Elektronen sind lokalisiert. Bei der Reaktion von Niobcluster-Kationen mit Cyclooctatetraen kommt es ausschließlich zur vollständigen Dehydrierung.



In diesem Fall kann es durch die lokalisierten  $\pi$ -Bindungen wahrscheinlich nur zu  $\eta^2$ -Bindungen kommen. Einige Wasserstoffatome kommen dadurch der Clusteroberfläche nahe und können so leicht aktiviert werden.

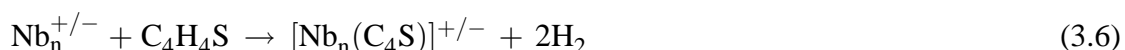
Zusammenfassend kann daraus geschlussfolgert werden, dass bei aromatischen Systemen wahrscheinlich eine  $\eta^6$ -Koordination über das  $\pi$ -Elektronensystem erfolgt. Diese zeigt sich bei besonderen Clustergrößen ( $\text{Nb}_{19}^+$ ), die sich wahrscheinlich durch eine besonders glatte Oberfläche auszeichnen, in der intakten Adsorption des aromatischen Reaktanden.

#### 3.1.2. Reaktionen von Niobclustern mit aromatischen Heterocyclen

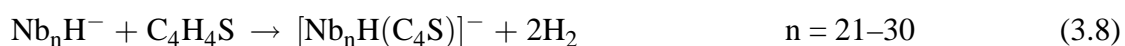
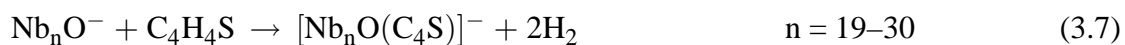
Bei der Betrachtung eines heteroaromatischen Fünfrings sind verschiedene Adsorptionsmöglichkeiten an ein Cluster-Kation denkbar. Zum einen kann, wie bei Benzol, das  $\pi$ -Elektronensystem an den Cluster koordinieren. Dabei stellen besondere Clustergrößen ( $\text{Nb}_{19}^+$ ) durch ihre vermutlich besonders glatte Oberfläche eine Ausnahme in der Reaktivität dar. Es kommt dort

zu keiner Aktivierung der C-H-Bindungen. Die zweite Möglichkeit stellt die Adsorption über ein am Heteroatom befindliches freies Elektronenpaar dar. Dies würde aus sterischen Gründen zu einer leichten konsekutiven Aktivierung der C-H-Bindung führen. Auch glatte besondere Clusterstrukturen würden den Heteroaromaten vollständig dehydrieren.

Thiophen reagiert mit Niobclustern ausschließlich unter vollständiger Dehydrierung (3.6).



Die Reaktivität der Kationen ( $\text{Nb}_n^+$   $n = 16-28$ ) ist annähernd clustergrößenunabhängig. Für die Anionen fällt ein Schwellenverhalten in der Reaktivität auf. Kleine Cluster reagieren bis zu einer bestimmten Größe ( $n = 11-20$ ) nicht mit Thiophen. Erst ab  $n = 21$  nimmt die ermittelte relative Geschwindigkeitskonstante zu, bis sie ab ungefähr  $n = 28$  das Niveau der Kationen erreicht. Dass es immer zu einer vollständigen Dehydrierung des Thiophens kommt, weist auf eine Adsorption über das *lone pair* am Heteroatom Schwefel hin. Dadurch sind einige Wasserstoffatome näher am Cluster als bei einer Adsorption über das  $\pi$ -Elektronensystem. Somit können sie leichter aktiviert werden als im Fall einer Adsorption über das  $\pi$ -Elektronensystem. Nach einer konsekutiven Aktivierung der Wasserstoffatome folgt ausschließlich die vollständige Dehydrierung. Außer den reinen Cluster-Anionen wurden auch die Nioboxid- ( $n = 11-30$ ) und Niobhydridcluster-Anionen ( $n = 11-30$ ) in der Quelle erzeugt und konnten parallel untersucht werden. Diese reagieren mit Thiophen ebenfalls unter vollständiger Dehydrierung (3.7) und (3.8).



Die hierbei auftretende Schwelle für eine beobachtete Reaktion beginnt für  $\text{Nb}_n\text{O}^-$  bei  $n = 19$  und für  $\text{Nb}_n\text{H}^-$  bei  $n = 21$ . Die relative Geschwindigkeitskonstante nähert sich in beiden Fällen dem Wert der Niobcluster-Kationen an. Die ad-Atome haben demnach keinen Einfluss auf die Reaktivität. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Adsorption über das *lone pair*

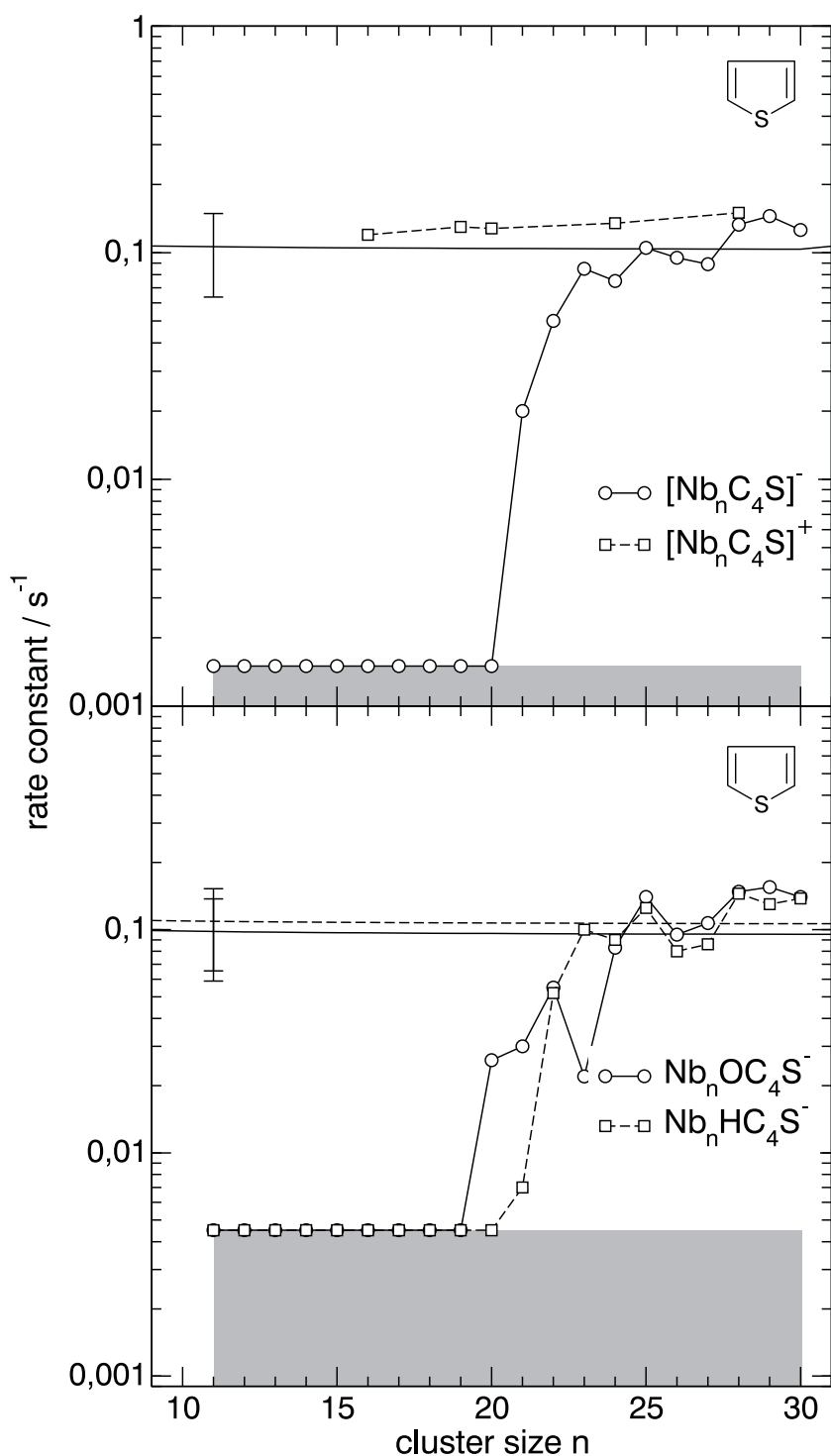
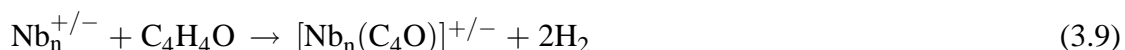


Abbildung 3.1.: Relative Geschwindigkeitskonstanten und Kollisionsrate (ohne Symbole) der Reaktionen von Thiophen mit Niobclustern (a) und Nioboxid- und Niobhydrid-cluster-Anionen (b) bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die negativen Cluster reagieren erst ab einer bestimmten Schwelle ( $n = 20, 21$ ).

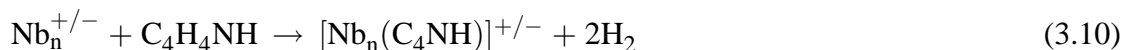
am Schwefel erfolgt. Bei einer alternativen  $\eta^6$ -Bindung sollten die ad-Atome einen Einfluss auf die Reaktivität haben. Das hier gezeigte Schwellenverhalten ist auch bei der Umsetzung mit Kohlenmonoxid aufgetreten [52][53]. Dass erst Cluster ab einer bestimmten Größe eine Reaktion zeigen, deutet darauf hin, dass es bei kleineren Clustern zu einer Dissoziation in die Ausgangsstoffe kommt. Ob es zur Dissoziation kommt, hängt von der Temperatur des Clusters ab. Je heißer der Cluster ist, desto wahrscheinlicher ist die Rückreaktion. Größere Cluster haben mehr Freiheitsgrade, werden demnach durch die gleiche freiwerdende Adsorptionenthalpie weniger stark erhitzt. Ab einer bestimmten Clustergröße reicht die Temperatur nicht mehr zu Dissoziation aus, die Aktivierung der C-H-Bindungen kann eintreten. Der Vergleich von Thiophen und Benzol legt die Vermutung nahe, dass die Temperatur bei gleicher Clustergröße des Niobclusters mit Thiophen höher ist. Daraus kann man schließen, dass die freiwerdende Bindungsenthalpie im Fall einer Koordination über das Elektronenpaar des Heteroatoms größer ist als über das  $\pi$ -Elektronensystem.

Furan,  $C_4H_4O$ , ist ein sauerstoffhaltiger heteroaromatischer Fünfring. Mit Niobclustern ( $n = 11-30$ ) reagiert Furan unter vollständiger Dehydrierung.



Die Anionen zeigen erst ab einer bestimmten Clustergröße ( $n \geq 19$ ), Schwelle, eine Reaktion. Parallel untersuchte Nioboxidcluster und Niobhydridcluster-Anionen verhalten sich analog. Dies bestätigt den für Thiophen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, nämlich die Adsorption über das freie Elektronenpaar des Heteroatoms.

Pyrrol,  $C_4H_4NH$ , ist ein elektronenreicher Heteroaromat mit einer ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen. Es steht in diesem Fall kein freies *lone pair* für eine Adsorption an den Cluster zur Verfügung. Wahrscheinlich ist eine  $\eta^6$ -Bindung über das  $\pi$ -Elektronensystem. Bei der Reaktion mit Niobclustern zeigt sich nur ein Produkt,  $[Nb_n(C_4NH)]^{+/-}$ .





Es werden nur vier Wasserstoffatome abgespalten, eins verbleibt am Produkt (3.10). Dies bestätigt die vermutete Abspaltung von molekularem Wasserstoff. Die freiwerdende Bildungsenthalpie von  $H_2$  entspricht ungefähr der Adsorptionseenthalpie von  $H_2$  [7]. Das fünfte Wasserstoffatom kann sowohl am C, N, oder Nb verbleiben. Darüber kann mit der hier verwendeten experimentellen Methode keine Aussage gemacht werden. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms ist hier nicht möglich. Es wird mehr Energie benötigt als für die Abspaltung von  $H_2$ , die dieser Komplex nicht zur Verfügung stellen kann. Die Vermutung der ausschließlichen molekularen Wasserstoffabspaltung wird durch den zweiten Reaktionsschritt belegt. Dann steht eine gerade Anzahl an Wasserstoffatomen zur Verfügung, das Produkt ist vollständig dehydriert.



Das verbleibende Wasserstoffatom kann im zweiten Schritt als  $H_2$  abgespalten werden. Auch für Clustergrößen, die sich bisher als speziell herausgestellt haben, zeigt sich keine intakte Adsorption des Pyrrols. Diese Überraschung lässt sich im hier vorgestellten Bild nur dadurch erklären, dass eine Aktivierung der C-H-Bindung an einem Aromaten mit Heteroatom leichter ist als an einem ohne Heteroatom.

Zusammenfassend kann man aus diesen systematischen Untersuchungen an Niobclustern folgendes schlussfolgern:

- Die Ergebnisse lassen sich über die halbsandwichartige Koordination der Aromaten durch das  $\pi$ -Elektronensystem erklären. Dies zeigt sich bei besonderen Clustergrößen in der intakten Adsorption (herauszustellen ist  $Nb_{19}^+$ ).
- Heteroaromaten werden nicht intakt an den Niobcluster adsorbiert, dies weist auf eine Anlagerung über das freie *lone pair* am Heteroatom hin.
- Pyrrol, das kein freies *lone pair* besitzt, wird vollständig dehydriert. Die Aktivierung der C-H-Bindungen verläuft an heterocyclischen Aromaten leichter als an homocyclischen.

## 3.2. Reaktivität von Cobaltclustern

Cobalt kommt in der industriellen Katalyse unter anderem in der Fischer-Tropsch-Synthese und der Oxosynthese, genauer der Hydroformylierung, zum Einsatz. Die Olefin-Kohlenmonoxid-Kupplungsreaktion in Gegenwart von Wasserstoff zum nächsthöheren Aldehyd, die Hydroformylierung, wird mit Cobalt oder Rhodium-Katalysatoren durchgeführt [1][54]. Bisherige Reaktivitätsstudien von Cobaltmonomer-Kationen zeigten bereits die Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen von gesättigten [55][56] und ungesättigten Kohlenwasserstoffen [55][56][57]. Benzol als einfaches aromatisches System adsorbiert leicht auf vielen Übergangsmetalloberflächen [58]. Die molekulare Adsorption auf Co(0001) bei Raumtemperatur wurde von Habermehl-Ćwirzeń et al. beobachtet [59]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cobaltcluster widmen sich dem nichtskalierbaren Größenbereich, der zwischen dem einzelnen Atom und der Oberfläche liegt. Durch die unterschiedliche Geometrie und die unterschiedliche Koordinierung der einzelnen Atome kann die Reaktivität deutlich clustergrößenabhängig sein. Katalytisch interessant ist die beobachtete Tatsache, dass sich die Reaktivität von Metallclustern durch weitere Atome, so genannte ad-Atome, ändern kann. Freas et al. [60] zeigten dies am Beispiel von kationischen Cobalt-dimeren. Diese reagieren mit einem Kohlenmonoxid mit einer um zwei Größenordnungen größeren absoluten Geschwindigkeitskonstanten [60]. Speziell für die experimentellen Modelle von katalytischen Zyklen ist es von großem Interesse, die Unterschiede in der Reaktivität von reinen Clustern zu solchen mit ad-Atomen zu untersuchen. Die detaillierte Kenntnis der Umsetzungen von Clustern mit nur einem Reaktanden ist hierfür natürlich die Grundlage.

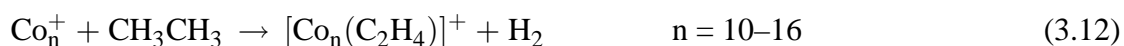
### 3.2.1. Reaktion von Cobaltclustern mit Ethan

Bekannt ist die Fähigkeit einiger Übergangsmetalle, Alkane zu aktivieren. Dies macht sie zu potentiellen Katalysatoren. Balteanu et. al. zeigten bereits für Rhodiumcluster-Kationen die einfache und zweifache Dehydrierung von Ethan [61]. Es war demnach möglich, die

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren. Zwar konnte das Ethan nicht intakt adsorbiert werden, aber der Verbleib von Wasserstoff am Produkt weist darauf hin, dass keine Carbidbildung stattfand [61]. Achatz et al. [62] und Kummerlöwe et al. [63] untersuchten Platincluster-Kationen und -Anionen mit Methan. Eine stark größenabhängige Reaktivität wurde für die einfache Dehydrierung beobachtet. Spezielle Clustergrößen adsorbieren Methan ebenfalls intakt, wahrscheinlich über eine Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu  $[\text{HPt}_n\text{CH}_3]^+$ . Diese bekannte Bindungsaktivierung motiviert die Untersuchung von Ethan mit Cobaltclustern. Von besonderem Interesse ist, ob die intakte Adsorption und die partielle Dehydrierung auftritt und nicht nur Carbide unter vollständiger Dehydrierung entstehen.

### Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan

Die Untersuchung von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan (Messer, 3.5) fand bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar statt. Die Umsetzung läuft sehr langsam ab, es war deswegen notwendig, Reaktionszeiten von bis zu 60 s zu wählen. Eine untersuchte Clusterverteilung umfasste maximal 15 Cluster. Entsprechend wurden zwei Messreihen untersucht: Kinetik 1 mit  $n = 6-15$  und Kinetik 2 mit  $n = 10-25$ . Nur für spezielle Clustergrößen ( $n = 10-16$ ) konnte ein Produkt beobachtet werden  $[\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ . Es muss demnach dort die Abspaltung von wahrscheinlich einem Wasserstoffmolekül aus dem Ethan erfolgen:



Die Anpassung der normierten Ionenintensitäten der Edukte und Produkte an eine Reaktion pseudo-erster Ordnung erfolgte in diesem Fall mit dem Programm *fit* [29], so dass auch ein Fehler für die relative Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden konnte. Für Cluster, die im beobachteten Reaktionszeitraum kein Produkt zeigen, kann eine Obergrenze für die Reaktivität bestimmt werden. Diese gibt an, welche maximale relative Geschwindigkeitskonstante es für eine Produktbildung geben kann. In Abbildung 3.3 ist diese Grenze durch den grauen Bereich gekennzeichnet. Bei der Betrachtung der relativen Geschwindigkeitskonstanten fällt auf, dass nur Cobaltcluster-Kationen mit einer mittleren Anzahl von Atomen ( $n = 10-16$ ) eine

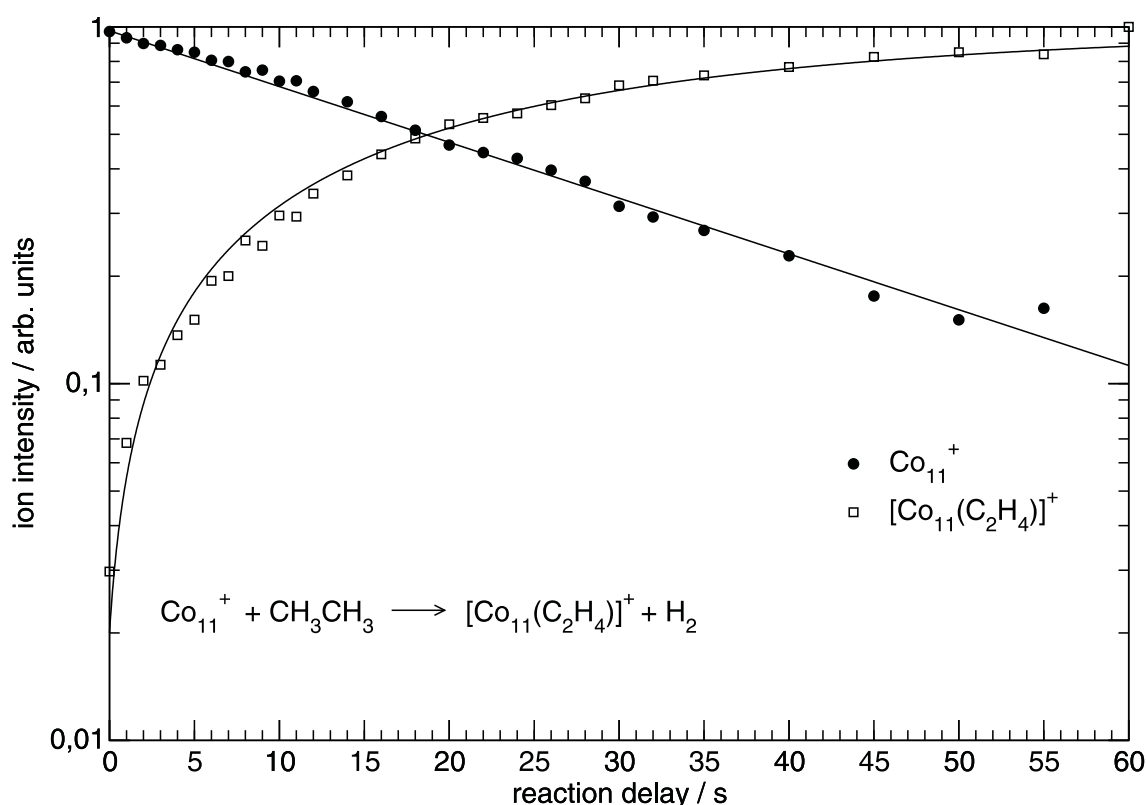


Abbildung 3.2.: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion von  $\text{Co}_{11}^+$  mit Ethan bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Die Symbole entsprechen den normierten Ionenintensitäten des Edukts und des Produkts  $[\text{Co}_{11}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ , das sich unter Wasserstoffabspaltung bildet. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechend einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gefitteten Ionenintensitäten. Im beobachteten Zeitraum nimmt die Clusterintensität um eine Größenordnung ab.

Reaktion eingehen. Die erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten sind sehr klein. Im gezeigten Beispielfit für  $\text{Co}_{11}^+$ , dem reaktivsten Cluster, zeigt sich nach 60 s eine Abnahme der Eduktintensität um nur eine Größenordnung, Abbildung 3.2. Die absoluten Reaktionseffizienzen nach Gleichung (2.11) liegen zwischen 0,1 % und 1%. Die Reaktivität zeigt eine deutliche Abhängigkeit davon, ob eine gerade oder eine ungerade Anzahl von Atomen im Cluster vorhanden sind, siehe Abbildung 3.3.  $\text{Co}_n^+$  mit  $n = 12, 14, 16$  zeigen die kleinsten beobachtbaren relativen Geschwindigkeitskonstanten. Sie sind im Vergleich zur größten  $k_{\text{rel}}$  für  $\text{Co}_{11}^+$  um mehr als eine Größenordnung kleiner. Der Cluster mit zehn Cobalt-Atomen zeigt zwar eine kleinere relative Geschwindigkeitskonstante als  $\text{Co}_{11}^+$ , ist jedoch von der gleichen

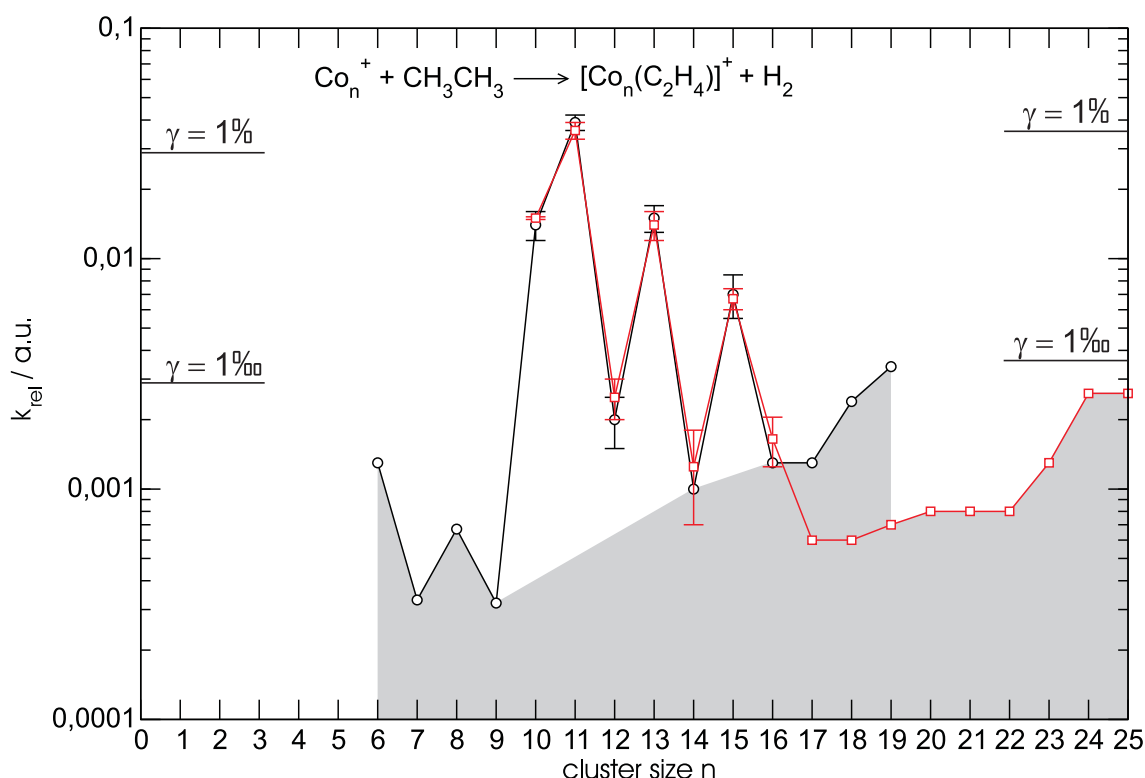


Abbildung 3.3.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan bei einem Druck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Eine Reaktion wird nur für spezielle Clustergrößen ( $n = 10\text{--}16$ ) unter Abspaltung von einem Molekül Wasserstoff beobachtet. In schwarz ist Kinetik 1 und in rot Kinetik 2 dargestellt. Der graue Bereich zeigt die Obergrenze der relativen Geschwindigkeitskonstante für die nicht beobachtete Reaktion. Ebenfalls gezeigt sind die ungefähren Reaktionseffizienzen  $\gamma$ .

Größenordnung wie Cluster mit  $n = 13, 15$ . Das gebildete Produkt  $[\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  lässt mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluss zu, dass sich höchstens ein Wasserstoffatom direkt auf dem Cluster befindet. Wenn zwei Wasserstoffatome auf den Cluster migriert wären, könnten sie sehr wahrscheinlich unter Bildung von molekularem Wasserstoff abdampfen. Dieser Prozess sollte leicht exotherm sein. (Ein Vergleich mit Niob zeigt eine geringere Bindungsenergie zu Wasserstoff von ca. 50 kJ/mol [64]. Mit dem Wissen, dass die Wasserstoffabspaltung von Niob annähernd thermoneutral ist, kann man bei Cobalt von einem leicht exothermen Prozess ausgehen.). Daher lassen sich verschiedene alternative Strukturen für das Produkt vorschlagen. Zum einen könnte es sich um eine metallacyclische Struktur handeln, Abbildung 3.4 a). Der Kohlenstoff ist hierbei  $\text{sp}^3$ -hybridisiert. Die Wasserstoffatome sind dadurch relativ

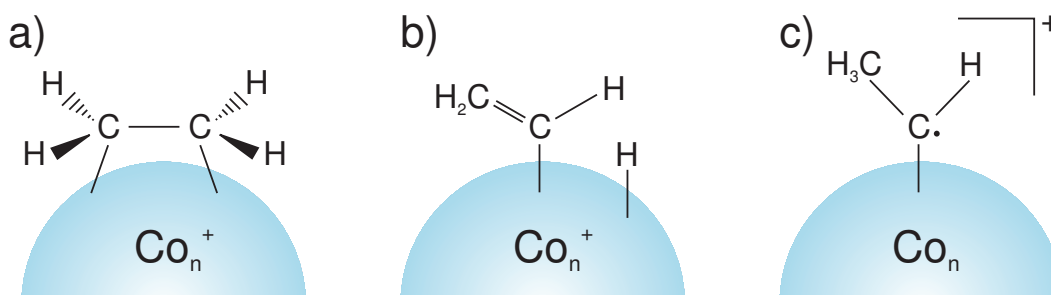


Abbildung 3.4.: Strukturvorschläge für  $[\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ . a) metallacyclische Struktur, b) Cobaltcluster-ethenyl und c) Cobaltcluster-ethylradikal.

weit von der Oberfläche entfernt, können also schwer durch den Cluster aktiviert werden. Zum anderen ergeben sich zwei Alternativen ohne zyklische Strukturen. Unter Transfer eines Wasserstoffatoms auf die Oberfläche kann sich ein Cluster-ethenyl bilden, Abbildung 3.4 b). Verbleibt das Wasserstoffatom am Ethanfragment könnte man sich ein Ethylradikal vorstellen, falls die positive Ladung am Cluster ist, Abbildung 3.4 c). Sofern es gelänge die Produktionen in ausreichender Konzentration abzufangen, wären IR-spektroskopische Untersuchungen (z.B. mittels CLIO) denkbar. Allerdings erschwert die niedrige Effizienz der Reaktion solche Experimente erheblich.

Die literaturbekannte Untersuchung von Balteanu et. al. zeigte für Rhodiumcluster-Kationen die einfache und zweifache Dehydrierung von Ethan. Die Reaktionseffizienz und die Verzweungsverhältnisse waren ebenfalls stark von der Clustergröße abhängig. Dieses Verhalten wurde auf geometrische Effekte zurückgeführt. Dabei ging man von der Annahme aus, dass die Dehydrierung von Ethan hohe sterische Anforderungen hat. [61]

Ein Vergleich von Rhodium- [61] und Cobaltcluster-Kationen zeigt eine deutlich größere Reaktivität des Rhodium. Nach fünf Sekunden Reaktionszeit wird für Rhodium bereits ein zweites Produkt beobachtet, was bei Cobalt auch nach 60 s nicht der Fall war. Die absolute Reaktionseffizienz für den reaktivsten Cluster,  $\text{Co}_{11}^+$ , liegt bei 1 %, während im Fall des Rhodiums für  $\text{Rh}_{10}^+$  die maximale Reaktionseffizienz mit 45.7 % erreicht wird. Große Cluster,  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 17-19, 21$ , zeigen keine Reaktivität. Für  $n = 20, 22, 23$  ist die absolute Geschwindigkeitskonstante sehr gering. Cobaltcluster zeigten in diesem Größenbereich keine Produktbildung.

$\text{Co}_n^+ + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow [\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ + \text{H}_2$				
n	Kinetik 1		Kinetik 2	
	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel, Obergrenze}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel, Obergrenze}} / \text{s}^{-1}$
6		$\leq 0,0013$		
7		$\leq 0,00033$		
8		$\leq 0,00067$		
9		$\leq 0,00032$		
10	$0,014 \pm 0,002$		$0,015 \pm 0,002$	
11	$0,038 \pm 0,003$		$0,036 \pm 0,003$	
12	$0,002 \pm 0,0005$		$0,0025 \pm 0,0005$	
13	$0,015 \pm 0,002$		$0,014 \pm 0,002$	
14		$\leq 0,001$	$0,00125 \pm 0,00055$	
15	$0,007 \pm 0,002$		$0,0067 \pm 0,0007$	
16		$\leq 0,0013$	$0,0017 \pm 0,0004$	
17		$\leq 0,0013$		$\leq 0,0006$
18		$\leq 0,0024$		$\leq 0,0006$
19		$\leq 0,0034$		$\leq 0,0007$
20				$\leq 0,0008$
21				$\leq 0,0009$
22				$\leq 0,0009$
23				$\leq 0,0013$
24				$\leq 0,0026$
25				$\leq 0,0026$

Tabelle 3.1.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan. Die Reaktionen, Kinetik 1 und Kinetik 2, wurden bei einem Druck von  $8 \times 10^{-8}$  mbar durchgeführt.

Kleine Cluster mit ein bis neun Rhodiumatomen sind im Vergleich zum mittleren Clustergrößenbereich weniger reaktiv. Dies deckt sich mit dem Verhalten der Cobaltcluster, die in diesem Bereich keine Reaktivität zeigen. In diesem Fall tritt wahrscheinlich die Dissoziation in die Ausgangsstoffe ein. Nach der Adsorption verteilt sich die Adsorptionseenthalpie auf die Freiheitsgrade des Clusters. Diese nehmen mit der Clustergröße zu. Die Temperatur des Kollisionskomplexes sinkt somit mit wachsender Größe. Für heißere und damit kleinere Cluster ist die Dissoziation wahrscheinlicher. Neben diesen allgemeinen Trends sind im mittleren, reaktiven Clustergrößenbereich einige spezielle Unterschiede zu verzeichnen. Die größte Geschwindigkeitskonstante wurde für  $\text{Co}_n^+$  mit  $n = 11$  und für  $\text{Rh}_n^+$  für  $n = 10$  gemessen. Die auffällige Oszillation der relativen Geschwindigkeitskonstanten, abhängig von einer geraden

bzw. ungeraden Clustergröße für Cobalt, kann bei Rhodium nicht beobachtet werden. Wenn tatsächlich geometrische Effekte die Reaktivität der Cluster gegenüber Ethan bestimmen, liegt es für diesen Größenbereich nahe anzunehmen, dass man nicht von einer gleichen Struktur der Cluster für die zwei verschiedenen Metalle ausgehen kann.

Diese spezielle Oszillation der Reaktivität ist auch in der Gruppe von Smalley [65] beobachtet worden. Im Fall der Umsetzung von Niobcluster-Kationen mit molekularem Wasserstoff zeigten Cluster mit einer geraden Anzahl von Atomen  $\text{Nb}_n^+$  mit  $n = 8, 10, 12, 14, 16$  eine zum Teil deutlich geringere Reaktivität als die ungeraden Cluster. Elkind et al. kamen zu dem Schluss, dass neben dem elektronischen Zustand auch die Geometrie einen starken Einfluss auf die Reaktivität hat [65]. Der Trend der Oszillation ist vergleichbar mit der Reaktion von Cobaltclustern mit Ethan.

#### Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Ethan

Die Untersuchung von Cobaltcluster-Anionen mit Ethan zeigte bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar nach 60 s keine Produktbildung. Die Anionen sind also deutlich unreaktiver als die Kationen. Betrachtet man sich den Verlauf einer Alkanaktivierung, erwartet man eine Insertion des Metalls in eine C-H-Bindung. Diese Aktivierung wird bevorzugt von einem elektrophilen Kation durchgeführt. Cluster-Anionen sind im Vergleich zu Kationen weniger elektrophil, deshalb ist zu erwarten, dass die Reaktion mit Ethan für die Cluster-Anionen langsamer abläuft. Da die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von  $\text{Co}_n^+$  mit Ethan bei einer Reaktionseffizienz von ungefähr 0,1–1% schon sehr gering sind, ist es verständlich, dass für die Anionen keine Reaktion beobachtet wurde.

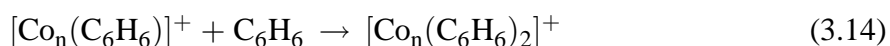


### 3.2.2. Reaktion von Cobaltclustern mit Benzol

Benzol als einfaches aromatisches System wurde bereits in der Reaktion mit verschiedenen Metallclustern (V [53], Nb [49], Ta [53], Fe [66] und Rh [50]) untersucht. Hierbei konnten sich größen-, metall- und ladungsabhängig unterschiedliche Produkte bilden. Die für katalytische Zwecke interessante intakte Adsorption wurde nur für spezielle Clustergrößen von Niob, Rhodium und Tantal-Kationen beobachtet. Habermehl-Ćwirzeń et al. untersuchten die molekulare Adsorption von Benzol an Oberflächen auf Co(0001) bei Raumtemperatur [59]. Im Folgenden werden zum systematischen Vergleich die Ergebnisse der Umsetzung von Cobaltcluster-Kationen und -Anionen mit Benzol dargestellt.

#### Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol

Die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol (Merck, 99,7 %) fand bei Reaktionsgasdrücken von  $5 \times 10^{-9}$  mbar und  $1 \times 10^{-8}$  mbar statt. Die untersuchten Cluster  $\text{Co}_n^+$  mit  $n = 7-24$  reagierten bis zu 5 s, bei  $1 \times 10^{-8}$  mbar und 10 s bzw. 15 s bei  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die Ionenintensitäten wurden normiert und nach pseudo-erster Reaktionsordnung gefittet. Die daraus resultierenden relativen Geschwindigkeitskonstanten und die zum Teil bestimmten Fehler sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Als Reaktionsweg zeigt sich für die untersuchten Cluster-Kationen nur die intakte Anlagerung von Benzol. Es kommt auch im zweiten Schritt zu keiner Dehydrierung der Benzolmoleküle.



Für große Cluster ( $n = 11-24$ ), Abbildung 3.5, zeigt sich eine annähernd konstante relative Geschwindigkeitskonstante. Im Bereich von  $n = 7-10$  steigt  $k_{\text{rel}}$  um eine halbe Größenordnung an. Die überlagerten Clustergrößenbereiche reproduzieren die relativen Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Fehlers sehr gut. Eine Messung bei einem höheren Druck zeigt ebenfalls eine konstante Reaktivität der Cobaltcluster-Kationen für  $n = 11-20$ . Für die

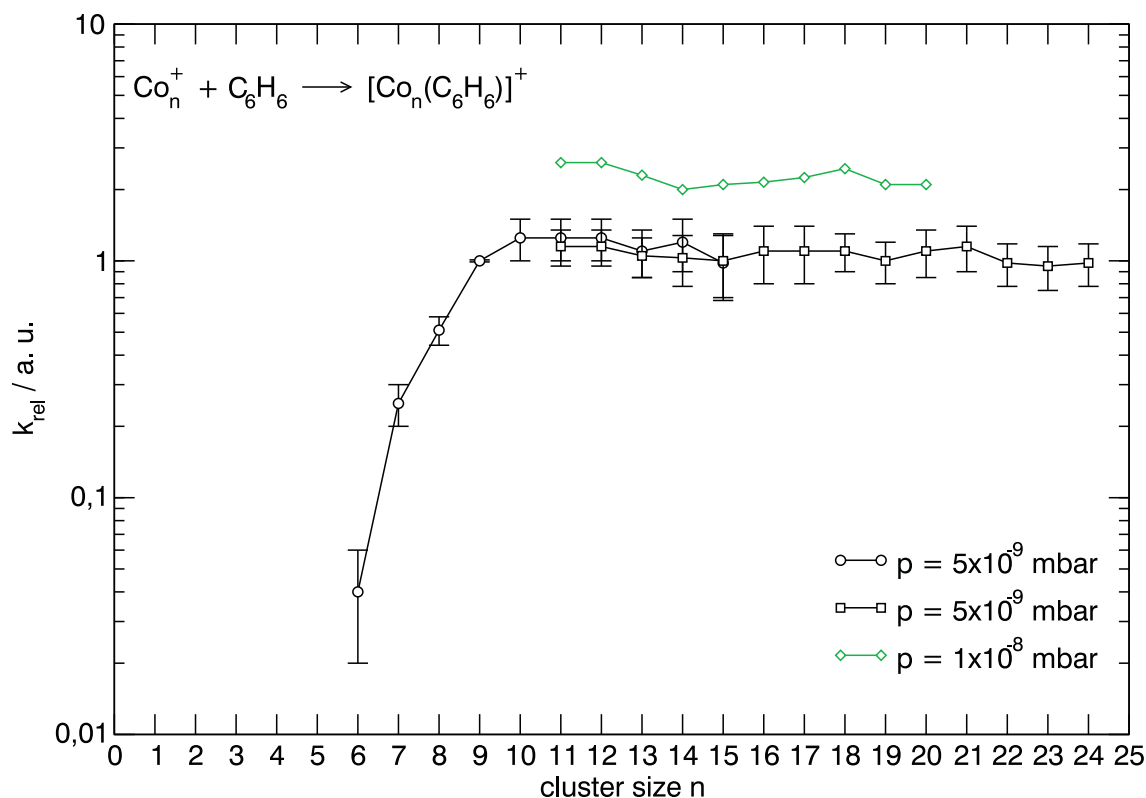


Abbildung 3.5.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol bei  $5 \times 10^{-9}$  mbar (schwarz) und  $1 \times 10^{-8}$  mbar (grün). Es kommt für alle untersuchten Clustergrößen zu einer intakten Adsorption des Benzols. Nach einem Anstieg der relativen Geschwindigkeitskonstanten ist sie annähernd clustergrößenunabhängig.

literaturbekannte, vereinzelt auftretende intakte Adsorption von Benzol an Niobcluster ist bereits das im Folgenden beschriebene Modell vorgeschlagen worden [67]. Man geht von einer Bindung über das  $\pi$ -System des aromatischen Rings mit der Cluster-Oberfläche aus. Diese ist vergleichbar mit einem Sandwichkomplex, eine  $\eta^6$ -Bindung des Benzols an die Cluster-Oberfläche. Durch die Verteilung der frei werdenden Bindungsenthalpie auf die Freiheitsgrade des Clusters ist die Bildung dieses Komplexes möglich. Dadurch erhöht sich die Temperatur des Clusters, abhängig von seiner Wärmekapazität. Diese steigt mit der Größe des Clusters an. Es ist möglich, dass die Temperatur des Komplexes ausreicht, um die Barriere zur Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen zu überwinden. Dies würde zur Bildung von starken Kohlenstoff-Cluster-Bindungen führen. Die Wasserstoffatome migrieren auf die Clusteroberfläche. Ein Abspalten von Wasserstoffmolekülen ist die Folge, da dieser Prozess

wahrscheinlich leicht exotherm ist. Dies wird hier nicht beobachtet, daher kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer intakten Adsorption des Benzols auf den Cobaltclustern ohne weitere Aktivierung ausgegangen werden.

Kleine Cobaltcluster-Kationen zeigen eine geringere Reaktivität als große. Eine mögliche Begründung ergibt sich aus der Tatsache, dass kleine Cluster nach der Adsorption aufgrund der geringeren Wärmekapazität heißer sind. Es kann zur Dissoziation ( $k_{\text{diss.}}$ ) kommen, das intakte Benzol wird wieder abdampfen (Abbildung 3.6). Außerdem ist es möglich, dass kleine Cluster wegen ihrer Größe weniger reaktiv sind. Bei der Adsorption bildet sich eine  $\eta^6$ -Bindung des Benzols an die Clusteroberfläche aus. Ist die Oberfläche klein, sind die Koordinationsstellen geometrisch ungünstiger zu erreichen.

Ein Vergleich mit anderen Metallclustern zeigt sowohl Unterschiede als auch vergleichbare Trends. Niobcluster-Kationen [68] reagierten für  $n = 5-29$  bis auf eine Ausnahme ( $n = 19$ ) unter vollständiger Dehydrierung des Benzols als dominanten Prozess. Die relative Geschwindigkeitskonstante war in diesem Bereich annähernd größenunabhängig. Die intakte Adsorption des Benzols trat im mittleren Clustergrößenbereich auf, von  $n = 7-19, 22$ .  $\text{Nb}_{19}^+$  stellte eine Ausnahme dar, da in diesem Fall die intakte Adsorption der dominante Reaktionskanal ist. Tantal- und Vanadiumcluster-Kationen zeigen, bis auf die Ausnahme  $\text{Ta}_{12}^+$ , ausschließlich die Adsorption unter vollständiger Dehydrierung des Benzols [53]. Frühe Übergangsmetallcluster, die eine höhere Affinität zu Kohlenstoff besitzen [69], aktivieren die C-H-Bindungen stärker als späte Übergangsmetallcluster. Rhodiumcluster-Kationen [49][50] zeigten für die Reaktion mit Benzol eine annähernd größenunabhängige Reaktivität. Für große Cluster mit  $n = 14-30$  und  $n = 6$  war der dominierende Prozess die intakte Adsorption von Benzol. Bei Rhodium kam es zusätzlich zur vollständigen auch zur partiellen Dehydrierung des Benzols.  $[\text{Rh}_n(\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  war für  $n = 2-5, 7-13$  das dominante Reaktionsprodukt. Eisencluster-Kationen [66] reagierten im untersuchten Bereich  $n = 7-14$  nur unter intakter Adsorption des Benzols. Die relative Geschwindigkeitskonstante nahm in diesem Bereich um mehr als eine Größenordnung zu. Für große  $\text{Fe}_n^+$  mit  $n = 12-14$  zeigte sich ein annähernd konstanter Wert.

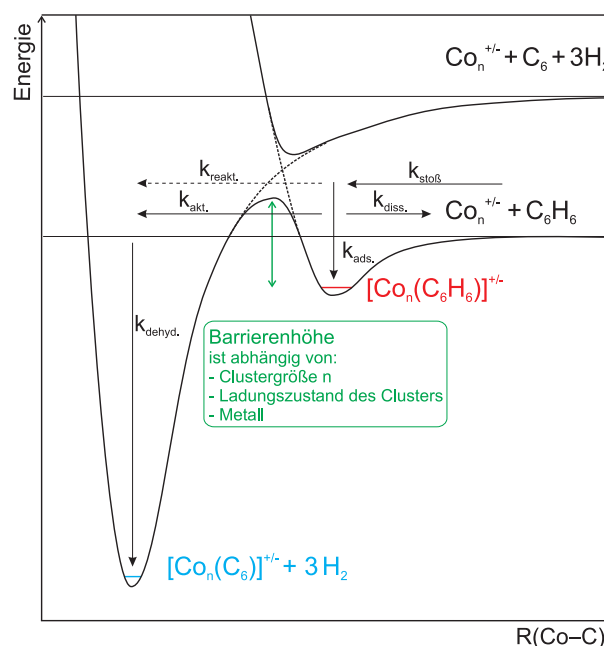


Abbildung 3.6.: Schematisches Energiediagramm der Reaktion von Cobaltclustern mit Benzol. Nach dem Stoß ( $k_{\text{stoß}}$ ) des Clusters mit Benzol kann es zu einer intakten Adsorption ( $k_{\text{ads.}}$ ) kommen. Dieser entspricht das flache Potentialminimum (rot). Es ist jedoch auch eine Aktivierung des Benzolmoleküls ( $k_{\text{akt.}}$ ) möglich, die zu einer Dehydrierung ( $k_{\text{dehyd.}}$ ) führen kann. Das Potentialminimum der vollständigen Dehydrierung (blau) ist durch eine Barriere von der intakten Adsorption getrennt. Die Barrierenhöhe ist abhängig von der Clustergröße, dem Ladungszustand des Clusters und dem Metall. Weitere Reaktionsmöglichkeiten sind die Dissoziation ( $k_{\text{diss.}}$ ) und die direkte Reaktion ( $k_{\text{reakt.}}$ ).

Die bei einer Reaktion freiwerdende Adsorptionsenthalpie ist annähernd unabhängig von der Clustergröße. Für den Komplex  $M^+ - C_6H_6$  mit  $M = Fe, Co$  und  $Ni$  wurde eine Bindungsenergie von  $230(\pm 20)$  kJ/mol,  $285(\pm 20)$  kJ/mol und  $285(\pm 20)$  kJ/mol aus Photoelektronenspektren veröffentlicht [70]. Für Niob ist aus Ionen-Molekül-Reaktionen eine Bindungsenergie von  $276(\pm 29)$  bzw.  $255(\pm 50)$  kJ/mol [70] bekannt. Diese Werte sind annähernd gleich und können das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Metalle nicht erklären. Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität von Cobalt zu Rhodium und Niob liegt wahrscheinlich in der Potentialbarriere zwischen der intakten Adsorption und der vollständigen Dehydrierung, Abbildung 3.6. Die hier gezeigten Experimente weisen darauf hin, dass die Barriere für den Übergang von intakt adsorbierten Benzol zum aktivierten Benzol für Cobalt (und auch Eisen) deutlich höher liegt als für Niob und Rhodium. Die annähernd metallunabhängige, aber

größenabhängige Temperaturerhöhung reicht bei Cobalt auch für kleine Cluster nicht aus, um die Barriere zu überwinden. Dass es auch im zweiten Reaktionsschritt nur zu einer intakten Adsorption von Benzol kommt, bestärkt die Vermutung, dass die Barriere im Fall von Cobalt höher ist als bei Rhodium und Niob. Es wird zusätzliche Energie durch die Adsorption eines zweiten Benzolmoleküls frei. Die Temperatur des Clusters steigt dadurch weiter an, reicht jedoch nicht für die Aktivierung einer Bindung aus.

p / mbar	$\text{Co}_n^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$		$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$	
	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$
n	$5 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$
	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
6	$0,04 \pm 0,02$			
7	$0,25 \pm 0,05$		$0,17 \pm 0,03$	
8	$0,51 \pm 0,07$		$0,145 \pm 0,06$	
9	$1 \pm 0,01$		$0,29 \pm 0,11$	
10	$1,25 \pm 0,25$		$0,41 \pm 0,15$	
11	$1,15 \pm 0,2$	2,6	$0,4 \pm 0,12$	0,78
	$1,25 \pm 0,25$		$0,45 \pm 0,15$	
12	$1,15 \pm 0,2$	2,6	$0,67 \pm 0,12$	1,18
	$1,25 \pm 0,25$		$0,69 \pm 0,16$	
13	$1,05 \pm 0,2$	2,3	$0,75 \pm 0,2$	1,55
	$1,1 \pm 0,25$		$0,69 \pm 0,14$	
14	$1,03 \pm 0,25$	2,0	$0,63 \pm 0,14$	1,2
	$1,2 \pm 0,3$		$0,5 \pm 0,15$	
15	$1,0 \pm 0,3$	2,1	$0,55 \pm 0,15$	1
16	$1,1 \pm 0,3$	2,15	$0,55 \pm 0,15$	0,8
17	$1,1 \pm 0,3$	2,25	$0,55 \pm 0,17$	1,15
18	$1,1 \pm 0,2$	2,45	$0,58 \pm 0,13$	1,1
19	$1,0 \pm 0,2$	2,1	$0,5 \pm 0,12$	0,9
20	$1,1 \pm 0,25$	2,1	$0,5 \pm 0,13$	0,95
21	$1,15 \pm 0,25$		$0,45 \pm 0,12$	
22	$0,98 \pm 0,2$			
23	$0,95 \pm 0,2$			
24	$0,98 \pm 0,2$			

Tabelle 3.2.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol für den ersten und zweiten Anlagerungsschritt bei zwei verschiedenen Reaktionsgasdrücken.

Ob es sich bei dem intakt angelagerten Benzol wirklich noch um das vollständige Benzolmolekül handelt, kann anhand der hier vorgestellten Daten nicht bewiesen werden. Hierfür müssten spektroskopische Untersuchungen folgen, um Aussagen über die gebildete Struktur zu erhalten. Es gibt aber starke Indizien, die die getätigte Annahme unterstützen. Wenn sich Metall-Carbide bilden, würde sich durch die zusätzlich freiwerdende Bindungsenthalpie die Temperatur des Clusters deutlich erhöhen. Eine Aktivierung weiterer Bindungen ist möglich, was die Migration der Wasserstoffatome auf die Clusteroberfläche zur Folge hat. Das Abdampfen von Wasserstoffmolekülen ist energetisch durchführbar, da sie wahrscheinlich leicht exotherm ist. Ein weiterer Hinweis sind die von Berg et al. durchgeführten Isotopenuntersuchungen mit Rhodiumcluster-Kationen [50]. Als Reaktand wurde ein 1:1 Gemisch von Benzol  $C_6H_6$  und Perdeuterobenzol  $C_6D_6$  verwendet. Bei der Umsetzung zeigte sich kein Isotopenaustausch. Es konnte der Austausch von Benzol gegen Perdeuterobenzol gezeigt werden. Dies ist nur bei einer Adsorption des intakten Benzols, ohne Aktivierung einer Bindung, möglich.

#### Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol

Die Umsetzung von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol (Merck, 99,7 %) fand bei Reaktionsgasdrücken von  $5 \times 10^{-9}$  mbar und  $5 \times 10^{-10}$  mbar statt. Die untersuchten Cluster  $Co_n^-$  mit  $n = 6-22$  reagierten bis zu 6 s bei  $5 \times 10^{-9}$  mbar und bis zu 10 s bei  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Die Ionenintensitäten wurden normiert und nach pseudo-erster Reaktionsordnung gefittet. Durch die unterschiedlich durchgeführten Auswertungen kann keine einheitliche Fehlerbestimmung durchgeführt werden. Nur für zwei der gemessenen Clusterverteilungen ist es möglich, einen Fehler für die relative Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Zusätzlich wird eine Obergrenze für die  $k_{rel}$  angegeben.

Im Vergleich zu den Cobaltcluster-Kationen öffnet sich bei den Anionen für Benzol ein neuer Reaktionskanal. Neben der intakten Adsorption des Benzol an der Clusteroberfläche bildete sich auch das vollständig dehydrierte Produkt. Eine partielle Dehydrierung wurde dagegen im ersten Schritt nicht beobachtet.



Es zeigt sich, dass für kleine Cluster mit  $n = 6, 7$  die vollständige Dehydrierung der dominante Prozess ist, Abbildung 3.7. Im Bereich von  $n = 8-14$  laufen beide Reaktionen innerhalb der Fehlergrenze mit ähnlicher relativer Geschwindigkeitskonstante ab. Diese steigt für die intakte Adsorption kontinuierlich an und fällt für die Reaktion unter vollständiger Dehydrierung kontinuierlich ab. Für  $\text{Co}_n^-$  mit  $n > 14$  zeigt sich die intakte Adsorption als dominanter Prozess. Die relative Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion bleibt bei weiter steigender Anzahl von Atomen annähernd konstant. An den tabellierten relativen Geschwindigkeitskonstanten kann man die Druckabhängigkeit sehen. Eine Druckerhöhung um eine Größenordnung führt zu einer um den Faktor zehn erhöhten relativen Geschwindigkeitskonstanten.

Wie bereits bei den Cobaltcluster-Kationen diskutiert, verläuft eine intakte Adsorption vermutlich über das  $\pi$ -System des aromatischen Rings. Die  $\eta^6$ -Koordination des Benzols an die Clusteroberfläche entspricht einer Halbsandwich-Struktur, wie sie in vielen metallorganischen Komplexen gefunden wird. Die dabei freiwerdende Adsorptionsenthalpie verteilt sich auf die Schwingungsfreiheitsgrade des Clusters, was zu einer Temperaturerhöhung führt. Dies kann eine Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und den Transfer von Wasserstoff auf die Clusteroberfläche ermöglichen. Dort können sich Wasserstoffmoleküle bilden und durch die freiwerdende Bildungsenthalpie abdampfen. Dieser Prozess wird nur für kleine Cluster beobachtet. Ein Grund hierfür ist die größere Temperaturerhöhung durch die Adsorption. Kleine Cluster besitzen weniger Freiheitsgrade, das Wärmebad ist somit klein. Es kommt daher zu einem größeren Temperaturanstieg bei der Adsorption, was zu einer leichteren Aktivierung führt. Bei großen Clustern reicht die Temperatur nicht aus, um die Barriere zur Aktivierung der Wasserstoffatome zu überwinden.

Ob es sich bei dem intakt angelagerten Benzol wirklich noch um ein vollständiges Benzolmolekül handelt, kann anhand der hier vorgestellten Daten nicht bewiesen werden. Veröf-

### 3. Ergebnisse

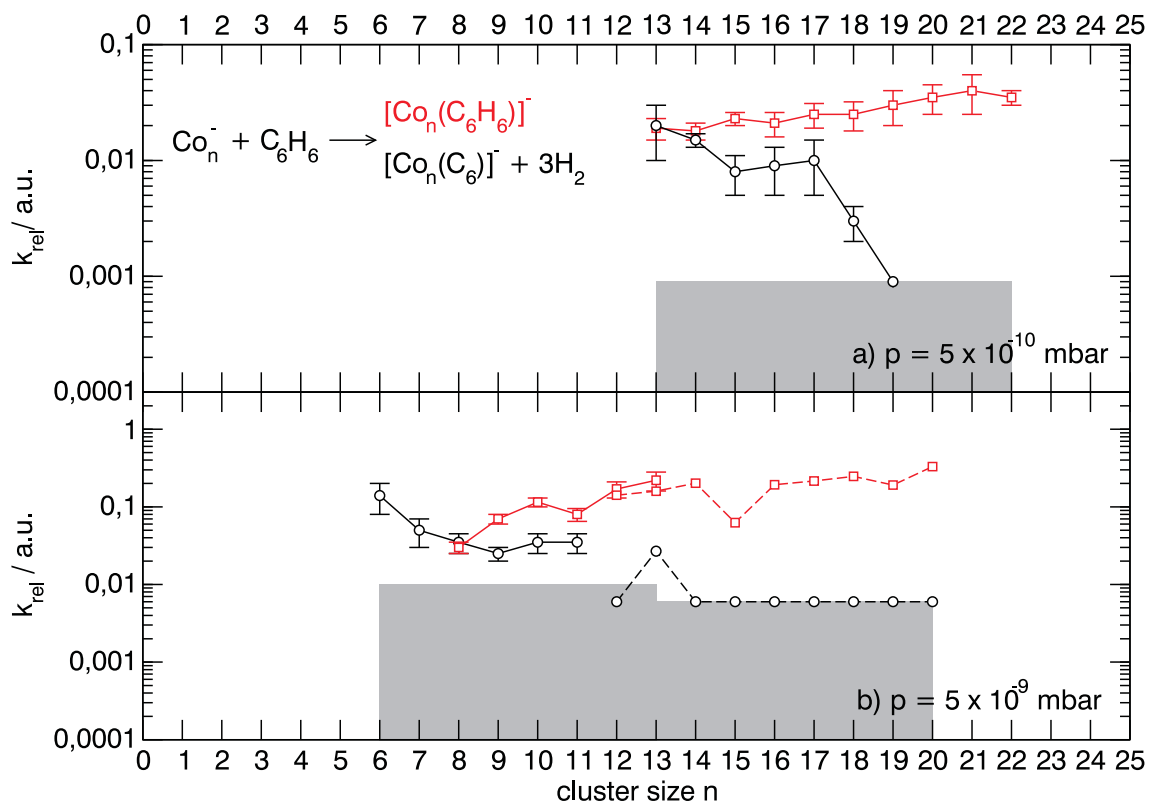


Abbildung 3.7.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol bei zwei verschiedenen Drücken a)  $p = 5 \times 10^{-10}$  mbar und b)  $p = 5 \times 10^{-9}$  mbar. Für kleine Cluster  $n = 6, 7$  ist das dominierende Produkt die vollständige Dehydrierung des Benzols. Bei  $\text{Co}_n^-$  mit  $n > 8$  wird Benzol zu einem größeren Anteil intakt adsorbiert. Der graue Bereich symbolisiert die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$ .

fentlichte Photoelektronenspektren [71] von anionischen Cobalt-Benzol-Clustern deuten bei einem  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$  Cluster auf eine Sandwich-Struktur hin, bei der sich das Cobalt zwischen zwei parallelen Benzolringen befindet [71].

Vergleicht man die Reaktivität von Cobaltcluster-Anionen mit anderen Metallen zeigt sich für Rhodium [49] ein ähnlicher Trend. Große Cluster ( $n > 11$ ) adsorbieren im dominanten Reaktionsweg Benzol intakt. Rhodium reagierte im ersten Schritt auch unter partieller Dehydrierung. Nur ein spezieller Größenbereich ( $n = 12-15$ ) adsorbierte unter vollständiger Dehydrierung. Kleine Cluster ( $n < 12$ ) zeigten als Hauptreaktionskanal die partielle Dehydrierung. Die beiden Metalle aus der gleichen Periode zeigten in diesem Fall ein ähnliches Verhalten. Niobcluster-



$\text{Co}_n^- + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$				
n	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6)]^-$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	$[\text{Co}_n(\text{C}_6)]^-$
	p = $5 \times 10^{-9}$ mbar		p = $5 \times 10^{-10}$ mbar	
	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
6		0,14 ± 0,06		
7		0,05 ± 0,02		
8	0,03 ± 0,005	0,035 ± 0,01		
9	0,07 ± 0,01	0,025 ± 0,005		
10	0,115 ± 0,015	0,035 ± 0,01		
11	0,08 ± 0,015	0,035 ± 0,01		
12	0,17 ± 0,04			
	0,141			
13	0,22 ± 0,06		0,019 ± 0,004	0,02 ± 0,01
	0,159	0,027		
14	0,202		0,018 ± 0,003	0,015 ± 0,08
15	0,063		0,023 ± 0,003	0,008 ± 0,003
16	0,193		0,021 ± 0,005	0,009 ± 0,004
17	0,215		0,025 ± 0,006	0,01 ± 0,005
18	0,247		0,025 ± 0,007	0,003 ± 0,001
19	0,191		0,03 ± 0,01	
20	0,33		0,035 ± 0,01	
21			0,04 ± 0,015	
22			0,035 ± 0,005	

Tabelle 3.3.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol.

Anionen sind ein untersuchtes Beispiel für frühe Übergangsmetalle [49]. Der dominante Reaktionsprozess war hier, bis auf zwei Ausnahmen ( $n = 17, 19$ ), die vollständige Dehydrierung. Das bestätigt die im Vergleich zu späten Übergangsmetallen höhere Affinität zu Kohlenstoff [69]. Es zeigte sich für Niobcluster-Anionen ein Anstieg der relativen Geschwindigkeitskonstanten, bis sie bei  $n = 29$  ungefähr die Reaktivität der Kationen erreichten [49]. Ab dieser Größe scheint die Coulomb-Abstoßung zwischen der negativen Ladung des Clusters und den  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Rings keinen Einfluss mehr zu haben. Tantal und Vanadium reagierten, wie für frühe Übergangsmetalle zu erwarten, nur unter vollständiger Dehydrierung des Benzols [53]. Eisencluster-Anionen [66] zeigten nur für den Bereich  $n = 9\text{--}12, 18\text{--}23$  eine Reaktion, unter intakter Adsorption des Benzols. Die vollständige oder partielle Dehydrierung zeigte sich für keine untersuchte Clustergröße.

### 3. Ergebnisse

Da im zweiten Reaktionsschritt der Cobaltcluster-Anionen mit Benzol eine Vielfalt von Produkten entsteht und das Signal/Rauschen Verhältnis der Messungen nicht ausreichte, war es nicht möglich, den zweiten Reaktionsschritt quantitativ auszuwerten. Für den mittleren Clustergrößenbereich zeigten sich auch Produkte mit partieller Dehydrierung. Durch die Adsorption eines weiteren Benzolmoleküls wird zum zweiten mal die Adsorptionsenthalpie frei. Die Energie reicht nun scheinbar aus, die Barriere zu überwinden, was zu einer Aktivierung führt. Es bilden sich starke Cluster-Kohlenstoffbindungen aus. Je nach Energiegewinn kann es zu vollständiger oder partieller Dehydrierung kommen.

Zusammenfassend zeigt sich für Cobaltcluster folgendes Reaktionsverhalten: Kationen adsorbieren Benzol ausschließlich intakt, siehe Abbildung 3.8 a). Anionen dagegen reagieren größenabhängig unter vollständiger Dehydrierung oder intakter Adsorption des Benzols, nach Abbildung 3.8 b).

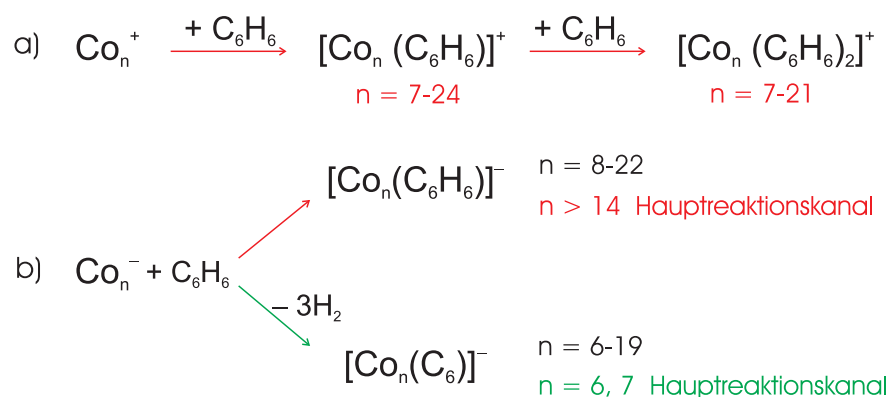


Abbildung 3.8.: Reaktionsschema von Cobaltcluster-Kationen a) und Cobaltcluster-Anionen b) mit Benzol.

Die über die verschiedenen Messreihen gemittelten absoluten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Ein Trend für die Cobaltcluster-Anionen wird offensichtlich, die absolute Geschwindigkeitskonstante für die vollständige Dehydrierung des Benzol sinkt,  $k_{\text{abs}}$  für die intakte Adsorption steigt hingegen an. Die Geschwindigkeitskonstanten im untersuchten Größenbereich sind ladungsabhängig. Die Anionen adsorbieren Benzol um fast eine Größenordnung langsamer als die Kationen, aber Anionen vermögen zu aktivieren, Kationen dagegen nicht. Bei anderen Metallen, z. B. Niob, ist bereits gezeigt worden, dass sich

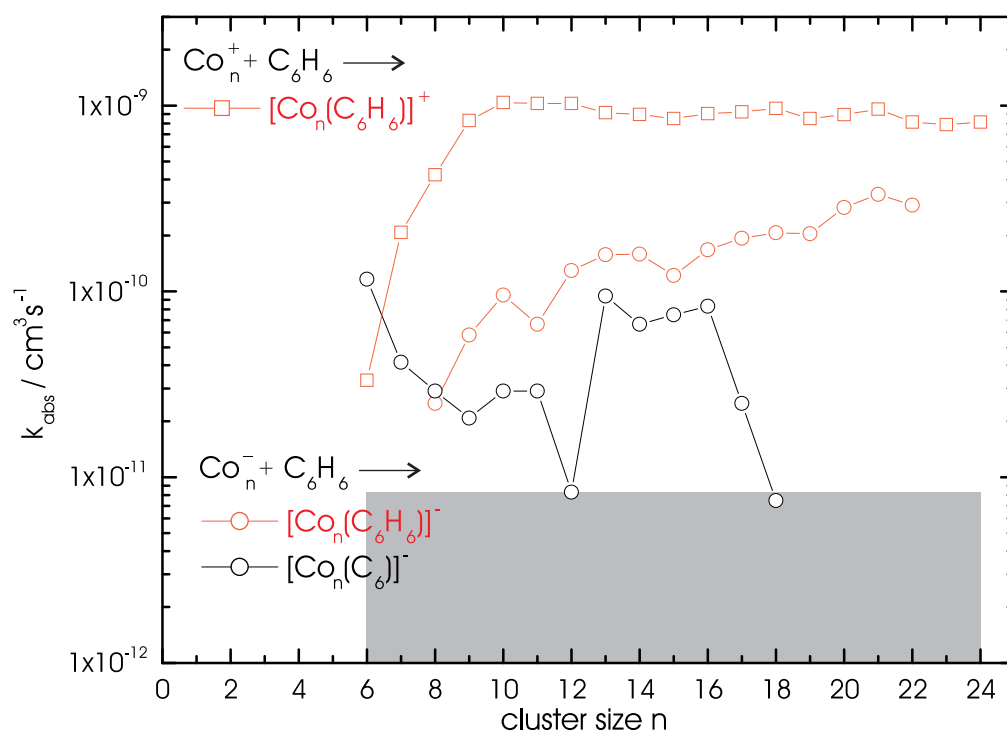


Abbildung 3.9.: Gemittelte absolute partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Kationen (Quadrat) und Cobaltcluster-Anionen (Kreis) mit Benzol. Die mittlere Standardabweichung entspricht der Symbolgröße. Der graue Bereich symbolisiert die maximale Obergrenze der relativen Geschwindigkeitskonstanten.

die relative Geschwindigkeitskonstante der Anionen an die der Kationen mit steigender Atomzahl annähert [49]. Bei den Cobaltclustern ist dieser Trend auch in dem langsamen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante zu sehen. Dies beruht auf der Coulomb-Abstoßung zwischen negativ geladenem Cluster und dem  $\pi$ -Elektronensystem des Benzols. Erst ab einer speziellen Größe verliert die Ladung, durch eine bessere Verteilung im Cluster ihren Einfluss.

Ein hypothetischer Mechanismus, der die Unterschiede zwischen Anionen und Kationen erklären kann, ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Ist der Cluster negativ geladen bildet sich eine schwache Bindung zum Benzol aus. Man kann das Benzolmolekül als annähernd planar ansehen. Die Wasserstoffatome liegen in der Ebene des Kohlenstoffgerüsts durch die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Betrachtet man dagegen das Cluster-Kation, ist die Bindung zwischen Benzol und Cluster deutlich stärker. Dies hat einen Einfluss auf die Hy-



Abbildung 3.10.: Hypothetisches Modell der Adsorption von Benzol an einen Cobaltcluster. Die Bindung an das Kation ist stärker, dadurch resultiert ein stärkerer  $\text{sp}^3$ -Charakter des Kohlenstoffs. Die Wasserstoffatome liegen dadurch nicht mehr in der Ebene, sondern zeigen aus ihr heraus. Der Abstand zwischen Cluster und Wasserstoffatom ist demnach für Kationen größer.

bridisierung der Kohlenstoffatome, sie bekommt einen  $\text{sp}^3$ -Charakter.

Dadurch liegen die Wasserstoffatome nicht mehr in der Ebene, sondern sind von der Clusteroberfläche weg gerichtet. Dies hat zur Folge, dass der Abstand zwischen Clusteroberfläche und Wasserstoffatomen zunimmt. Diese Hypothese kann erklären, dass bei Anionen mit ausreichender Temperatur die Wasserstoffatome leichter auf den Cluster migrieren können. Bei Cobaltcluster-Kationen dagegen ist der Abstand Wasserstoff-Oberfläche größer, eine Aktivierung ist demnach erschwert. In diesem Experiment kann nur für kleine Cobaltcluster-Anionen die Aktivierung des Benzols in Form der vollständigen Dehydrierung beobachtet werden. Die freiwerdende Adsorptionseenthalpie führt bei kleinen Clustern zu einer höheren Temperatur, diese ermöglicht die Aktivierung. Große Kationen dagegen zeigen nur die intakte Adsorption, was in diesem Bild durch die geringere Temperatur zu erklären ist. Diese reicht nicht aus, die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

#### 3.2.3. Reaktion von Cobaltclustern mit Distickstoffmonoxid

Distickstoffmonoxid hat sich bei der Umsetzung von Balteanu et al. als geeignetes Oxidationsmittel für Platincluster erwiesen [72]. Nach der Adsorption von  $\text{N}_2\text{O}$  ist es unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff möglich, dass ein Sauerstoffatom auf dem Cluster

verbleibt. Oxidcluster sind durch diese Reaktion experimentell zugänglich. Diese sind ein vielversprechender Ausgangspunkt für katalytische Kreisprozesse. Es könnte möglich sein, dass der Sauerstoff vom Cluster auf ein zweites Adsorbat übertragen wird. Danach kann dieses Reaktionsprodukt abgespalten werden und der reine Cluster wird zurückgewonnen. Für Platincluster-Kationen konnte bereits ein katalytischer Zyklus gemessen werden [73]. Nach der Oxidation des Clusters durch Distickstoffmonoxid konnte der Sauerstoff auf Kohlenmonoxid übertragen werden. Es bildete sich Kohlendioxid und der Cluster wurde als Katalysator wieder zurückgebildet.

Es soll hier untersucht werden, ob auch Cobaltclusteroxide experimentell zugänglich sind. Die untersuchte Reaktion von Cobaltclustern mit Distickstoffmonoxid (Air Liquide, 2.5) fand bei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken statt. Als einzige Reaktion kann die Anlagerung von Sauerstoff an den Cluster beobachtet werden.



Für die Cobaltcluster-Anionen ist beispielhaft eine Druckabhängigkeit ausgewertet worden. Die unterschiedlichen relativen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.2.3 dargestellt. Die relative Geschwindigkeitskonstante nimmt mit steigendem Druck zu. Die Clustergrößenabhängigkeit ist nicht sehr ausgeprägt. In den untersuchten Clustergrößenverteilungen liegt die relative Geschwindigkeitskonstante innerhalb einer Größenordnung. Am Anfang und Ende einer Verteilung ist der Fehler für die ermittelte relative Geschwindigkeitskonstante größer, da hier das Signal/Rauschen Verhältnis schlechter ist. Trotzdem kann man für große Cluster eine höhere Reaktivität feststellen. Aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten, die druckabhängig sind, kann man die absolute Geschwindigkeitskonstante errechnen. Diese ist vergleichbar mit anderen, in dieser Arbeit folgenden druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Umsetzung von Cobaltcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid wurde für zwei Drücke ausgewertet. Als Reaktionsprodukte treten Oxide auf. Es wird sukzessive unter Abspaltung

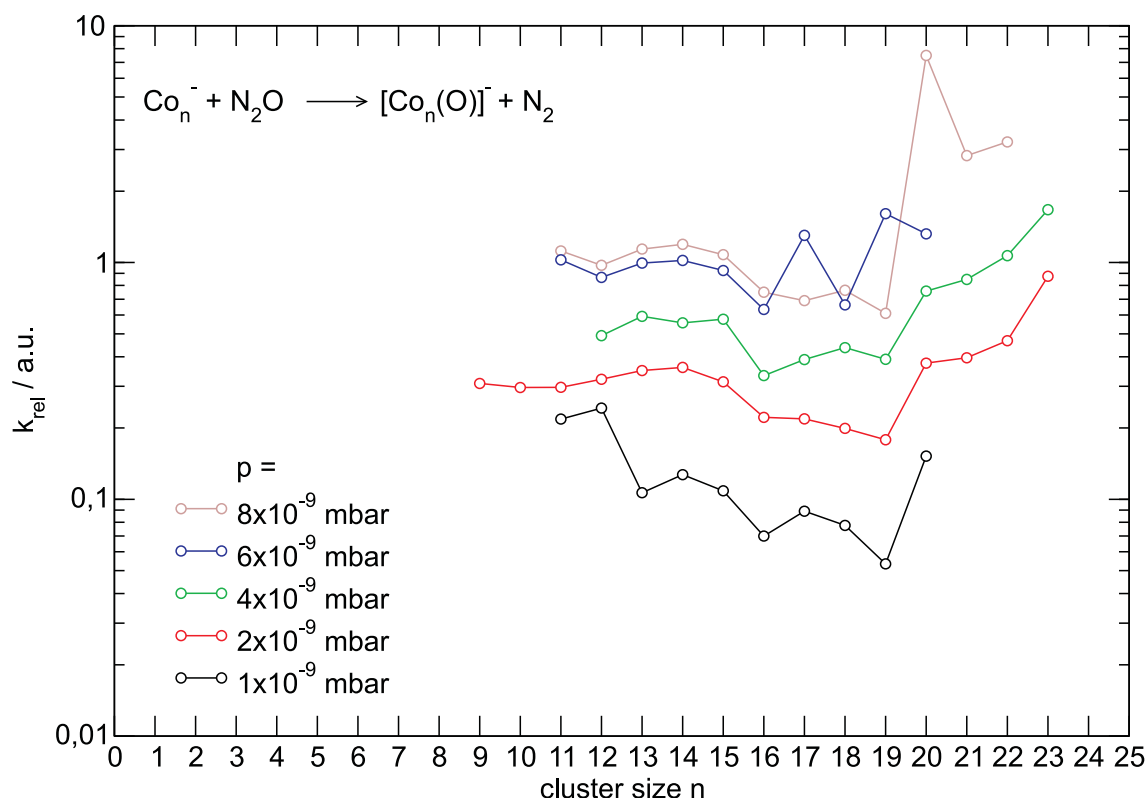


Abbildung 3.11.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid bei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken.

von einem Stickstoffmolekül ein Sauerstoffatom auf die Clusteroberfläche übertragen.

Die relative Geschwindigkeitskonstante nimmt wie erwartet mit steigendem Druck zu. Die Clustergröße hat nur einen geringen Einfluss auf die Reaktivität. Es zeigt sich für beide Messungen eine annähernd konstante relative Geschwindigkeitskonstante. Für  $\text{Co}_n^+$  mit  $n = 12, 14$  ist ein Minimum in der Reaktivität zu verzeichnen. Dies deutet auf besondere Geometrien dieser Cluster hin.

Ein Vergleich von Anionen und Kationen kann zum einen für den Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-9}$  mbar und durch die nach 2.1.4 berechneten absoluten Geschwindigkeitskonstanten vorgenommen werden. Es zeigt sich für den untersuchten Clustergrößenbereich eine annähernd konstante relative Geschwindigkeitskonstante. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird kein Einfluss der Ladung und Clustergröße beobachtet. Balteanu et al. untersuchten bereits

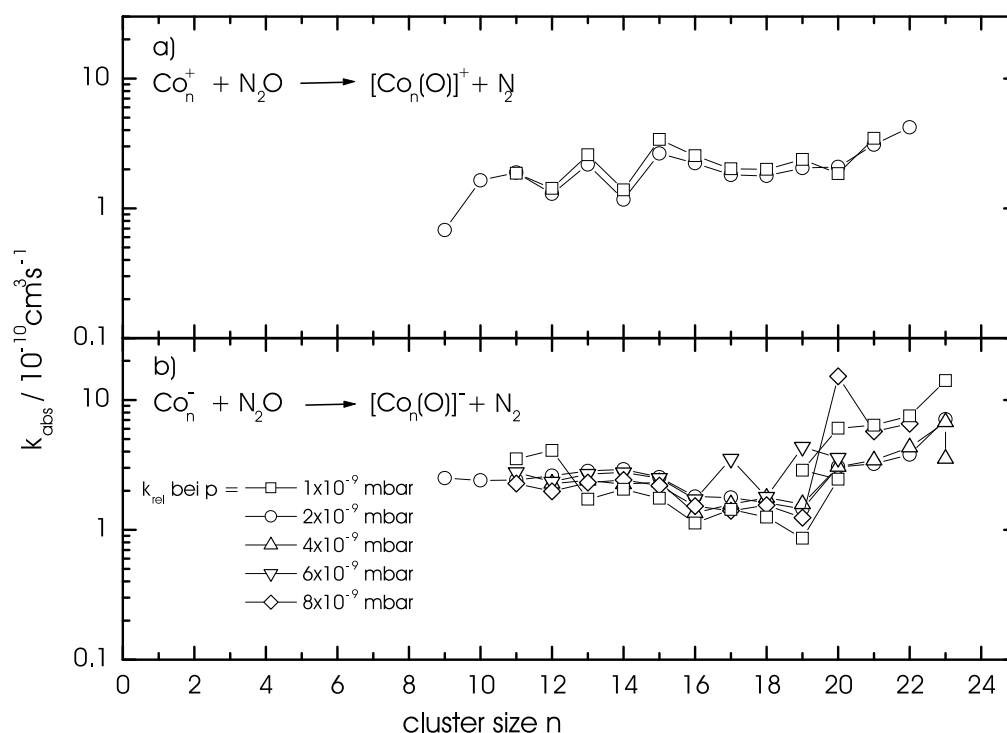


Abbildung 3.12.: Absolute Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltclustern-Kationen a) und -Anionen b) mit Distickstoffmonoxid.

Platincluster mit Distickstoffmonoxid [72]. Dort kam es zu einer konsekutiven Oxidierung des Clusters unter Abspaltung von  $N_2$ . Die Geschwindigkeitskonstante zeigt eine starke Ladungs- und Größenabhängigkeit von bis zu drei Größenordnungen, wobei die Anionen etwas unreaktiver als die Kationen sind. Diese Unterschiede werden durch einen starken Einfluss der Geometrie des Clusters gedeutet. Rhodiumcluster zeigen keine starke Abhängigkeit von der Clustergröße. Es wird ein leichter Anstieg der Geschwindigkeitskonstante beobachtet [34]. Diese Untersuchung konnte mit dem hier verwendeten experimentellen Aufbau reproduziert werden (siehe 3.63). Das Verhalten von Übergangsmetall-Clustern der gleichen Gruppe, hier Cobalt und Rhodium, ist aber ähnlich.

### 3. Ergebnisse

$\text{Co}_n^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}_n(\text{O})]^- + \text{N}_2$					
p / mbar	$1 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$	$4 \times 10^{-10}$	$6 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-9}$
n	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
9		0,309			
10		0,297			
11	0,218	0,297		1,026	1,119
12	0,243	0,321	0,491	0,865	0,973
13	0,107	0,350	0,592	0,995	1,140
14	0,127	0,361	0,147	1,020	1,194
15	0,109	0,313	0,576	0,925	1,079
16	0,070	0,222	0,333	0,634	0,749
17	0,089	0,219	0,389	1,302	0,690
18	0,078	0,199	0,437	0,662	0,764
19	0,053	0,178	0,390	1,608	0,610
20	0,152	0,376	0,757	1,322	7,492
21		0,391	0,848	2,144	2,827
22		0,468	1,068	6,615	3,231
23		0,874	1,670		
24			2,107		

Tabelle 3.4.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid.

$\text{Co}_n^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}_n(\text{O})]^+ + \text{N}_2$		
p / mbar	$1 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$
n	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
9		0,084
10		0,203
11	0,116	0,232
12	0,088	0,160
13	0,161	0,268
14	0,086	0,144
15	0,211	0,326
16	0,158	0,275
17	0,125	0,223
18	0,124	0,219
19	0,148	0,252
20	0,114	0,257
21	0,215	0,381
22		0,518

Tabelle 3.5.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid.



### 3.3. Reaktivität von Rhodiumclustern

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt spielen neben den Cobalt-Katalysatoren vor allem Rhodium-Katalysatoren eine wichtige Rolle bei verschiedenen Variationen der Oxosynthese [1]. Ein industriell bedeutender Prozess unter Einsatz von löslichen Rhodium-Katalysatoren ist die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure, der von Monsanto zur technischen Reife entwickelt wurde [1]. Methanol wird technisch aus CO und H<sub>2</sub> hergestellt, bekannt sind die sogenannten Niederdruck-Syntheseverfahren von ICI und Lurgi [1]. Durch die Homologisierung können aus Methanol Ethanol und höhere Alkohole hergestellt werden. Diese Reaktion mit Synthesegas läuft in Gegenwart von Rhodium und Cobalt enthaltenden Komplexkatalysatoren ab [54]. Die katalytische Eigenschaft des Rhodiums haben schon eine Vielzahl von Reaktivitätsstudien an Clustern motiviert [49][74][34].

Bereits 1925 wurde die Fähigkeit von Rhodiumoberflächen zur technischen Hydrierung von Benzol veröffentlicht [75]. Berg et al. [49] zeigten für Rhodiumcluster eine größen- und ladungsabhängige Reaktivität mit Benzol unter Einzelstoßbedingungen. Die vollständige Dehydrierung trat nur vereinzelt auf. Die partielle Dehydrierung ist in einem Clustergrößenbereich von  $n < 15$  zu beobachten. Für größere untersuchte Cluster ( $n > 15$ ) ist die intakte Adsorption des Benzols die dominante und teilweise auch einzige Reaktion.

Die Dehydrierung von Methan an Rhodiumoberflächen wurde von Kokalj et al. mit DFT berechnet [76]. Es zeigte sich, dass die Dehydrierung des Methans an einem ad-Metallatomen, welches dreifach koordiniert ist, bevorzugt stattfindet. Die weitere Dehydrierung des gebildeten CH<sub>3</sub> ist an dieser Stelle gehindert.

Aguilera-Granja et al. berechneten die Struktur von neutralen Rhodiumclustern (Rh<sub>n</sub> mit  $4 \leq n \leq 26$ ) mit einem semiempirischen Gupta Potential unter Verwendung eines globalen Evolution-Suchalgorithmus [77]. Für diese Cluster dominiert das ikosaedrische Wachstum. Untersuchungen zur Reaktivität sind mit solchen semiempirischen Methoden nicht möglich.

#### 3.3.1. Reaktivität von Rhodiumclustern mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol

Die Gruppe von Uggerud untersuchte die Reaktivität von Rhodiumcluster-Kationen mit kleinen Alkanen, nämlich Ethan, Propan und Isobutan [78]. Es zeigte sich eine größenabhängige partielle Dehydrierung der Alkane. Als einziges neutrales Reaktionsprodukt bildete sich molekularer Wasserstoff. Die vollständige Dehydrierung trat nur bei  $\text{Rh}_{11}^+$  mit Propan auf. Die Reaktionseffizienz zeigte für die drei untersuchten Alkane eine vergleichbare Clustergrößenabhängigkeit. Bereits zwei Monate zuvor veröffentlichten Balteanu et al. eine vergleichbare Studien von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethan [61]. Diese bestätigte die Eliminierung von molekularem Wasserstoff sowie die größenabhängige Reaktivität, die wahrscheinlich auf geometrische Effekte zurückzuführen ist.

Die Gruppe von Uggerud [79] erweiterte die bisherigen Erkenntnisse um die Regioselektivität der Dehydrierung von Ethan-1,1,1- $d_3$  und Propan-1,1,1,3,3,3- $d_6$ . Bei der Reaktion von Rhodiummonomer-Kationen mit Ethan zeigte sich eine Präferenz zur 1,2-Eliminierung. Dies wurde auch im Fall des Propans festgestellt.

#### Reaktivität von Rhodiumclustern mit Methanol

Unsere Umsetzung von Rhodiumclustern mit Methanol (Merck, 99,9 %) fand bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar statt. Zur Aufreinigung des verwendeten Reagenzes erfolgte zuvor ein mehrmaliges Einfrieren mittels flüssigem Stickstoff und anschließendes Auftauen bei vermindertem Druck. Die ICR-Zelle wurde vor den Messungen für eine Stunde mit Reagenz passiviert. Die Rhodiumcluster-Kationen konnten vom Monomer bis zu einem Cluster mit 20 Rhodiumatomen untersucht werden. Aus der verwendeten Quelle erhält man zur Zeit nur Rhodiumcluster-Anionen mit vier oder mehr Atomen.

**Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol**

Die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol konnte aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit mit Reaktionszeiten von maximal 5 s untersucht werden. Um den ganzen gewünschten Clustergrößenbereich von  $n = 1\text{--}20$  abzudecken, wurden drei Messreihen ausgewertet. Im ersten Reaktionsschritt treten clustergrößenabhängig verschiedene Produkte auf, nämlich die intakte Adsorption (3.18), die partielle Dehydrierung des Methanols unter Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls (3.19) und die vollständige Dehydrierung (3.20).



Das Abdampfen von einzelnen Wasserstoffatomen trat nicht auf, weil keine Produkte mit einer ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen beobachtet werden. Große Cluster  $\text{Rh}_n^+$ ,  $n = 12\text{--}20$ , erzeugen nur zwei von drei möglichen Produkten, die intakte Adsorption und die vollständige Dehydrierung des Methanols. Im mittleren untersuchten Größenbereich ( $n = 7\text{--}11$ ) treten clustergrößenabhängig alle drei Reaktionen (3.18)–(3.20) auf.  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 9, 11$  adsorbiert jedoch nicht intakt. Kleine Cluster,  $n = 2\text{--}6$  (Ausnahme  $n = 5$ ), zeigen neben der vollständigen Dehydrierung auch die partielle Dehydrierung. Eine intakte Adsorption des Methanols wurde für  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 2\text{--}4, 6$  nicht beobachtet. Das Rhodiummonomer-Kation reagiert zu allen drei vorgestellten Produkten (siehe Tabelle 3.11).

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt wurden durch eine Anpassung der Ionenintensitäten an eine pseudo-erste Reaktionsordnung ermittelt. Dabei zeigt sich für bestimmte Clustergrößen im zweiten Schritt nicht nur die Reaktion mit einem weiteren Methanolmolekül, sondern auch die Abspaltung von einem Wasserstoffmolekül nach Gleichung (3.21). Es zeigte sich, dass der zeitlichen Verlauf der Ionenintensitäten durch diese Reaktionskanäle nicht optimal gefittet werden konnte. Erst durch die Annahme einer zusätzlichen unimolekularen Zerfallsreaktion war dies möglich.



Die relative totale Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{rel},\Sigma}$ ) ergibt sich aus der Summe der par-

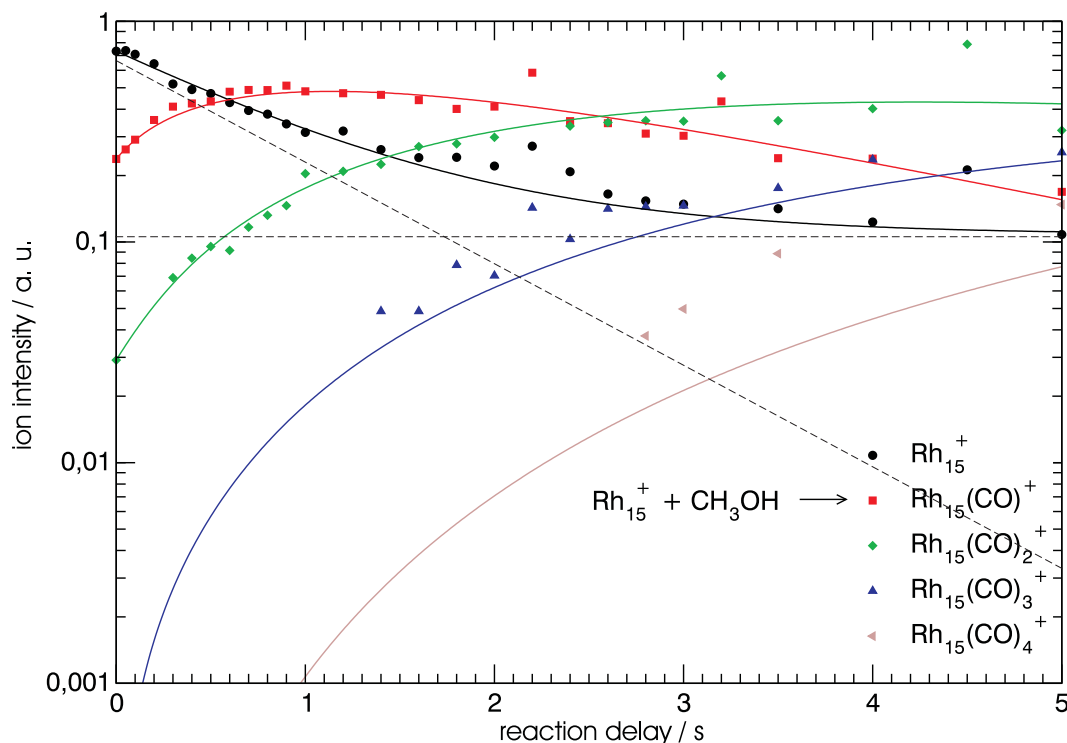


Abbildung 3.13.: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion von  $\text{Rh}_{15}^+$  mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die Symbole zeigen die normierten Ionenintensitäten des Edukts und der Produkte. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechend einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gefitteten Ionenintensitäten. Dieser Fit erfolgt unter der Annahme von einem reaktiven und einem unreaktiven Isomer für den Cluster (gestrichelt).

tiellen  $k_{\text{rel}}$ . Im untersuchten Clustergrößenbereich schwankt die totale  $k_{\text{rel},\Sigma}$  innerhalb einer Größenordnung. Für  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 3, 4, 6$  tritt ein Minimum der relativen totalen Geschwindigkeitskonstante im kleinen Clustergrößenbereich auf. Ab einer Anzahl von mehr als 7 Metallatomen ist die relative totale Geschwindigkeitskonstante bis auf die Ausnahmen  $n = 9, 12, 19, 20$  annähernd konstant.

Durch die halblogarithmische Auftragung der normierten Ionenintensitäten gegen die Zeit zeigt sich bei einigen Clustergrößen ein unerwartetes Verhalten. Der Abfall der Intensität des

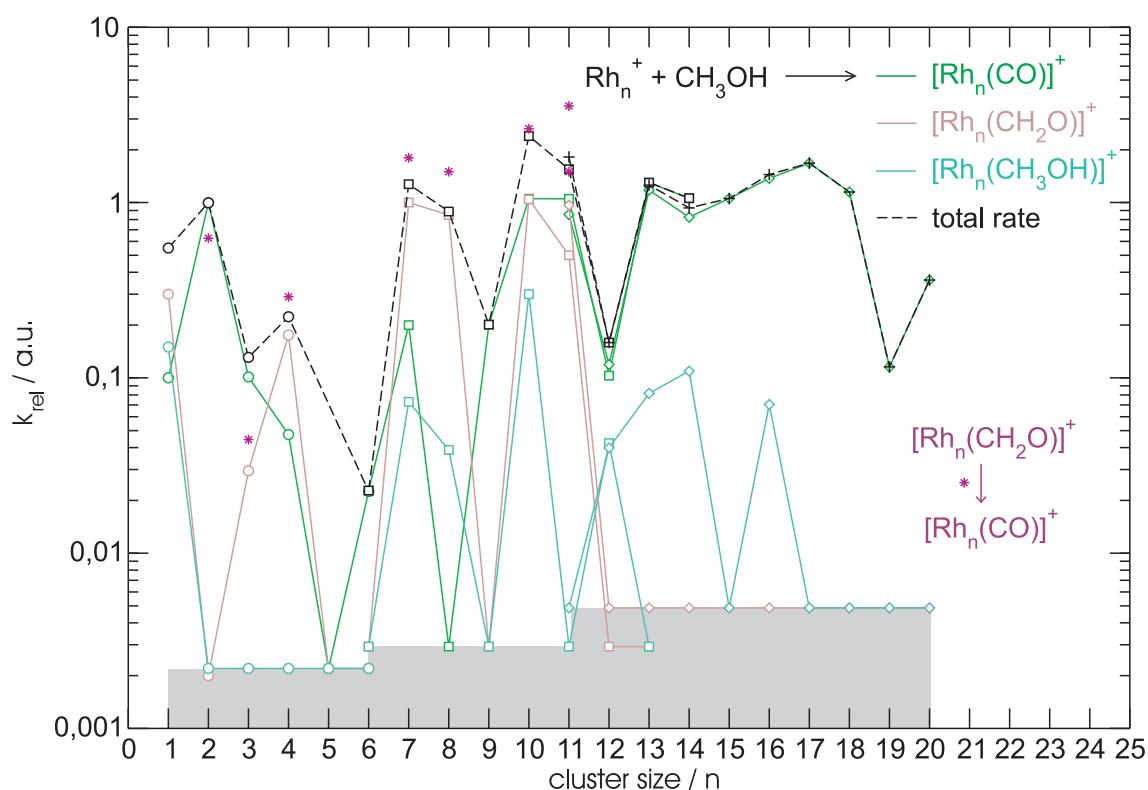


Abbildung 3.14.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für drei verschiedene Messungen der Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Als Produkte im ersten Reaktionsschritt treten die vollständige (grün), die partielle (braun) Dehydrierung und die intakte Adsorption (türkis) des Methanols auf. Die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz) ist die Summe der  $k_{\text{rel}}$  für die ersten Reaktionsschritte. Zusätzlich ist die relative Geschwindigkeitskonstante für einen zweiten Schritt (violett), die Abspaltung von  $\text{H}_2$  dargestellt. Der graue Bereich stellt die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$  dar.

Clusterions verläuft teilweise nicht linear. Nach einem kurzen Zeitintervall von ungefähr bis zu einer Sekunde läuft die Ionenintensität auf einen konstanten Wert zu. Dies deutet auf zwei Clusterisomere mit einer unterschiedlichen Reaktivität hin. Im Folgenden ist der zeitliche Verlauf der Ionenintensität unter der Annahme gefittet, dass ein gewisser Anteil der Clusterintensität gar nicht reaktiv ist, was eine sehr langsame Reaktion dieses unreaktiven Isomers auf einer anderen Zeitskala selbstverständlich nicht völlig ausschließt. Allerdings haben wir dafür keine explizite Evidenz. Mit entsprechenden Fits ergeben sich der prozentuale Anteil des unreaktiven Isomers und die relative Geschwindigkeitskonstante des reaktiven Isomers.

Im gezeigten Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion von  $\text{Rh}_{15}^+$  mit Methanol (siehe Abbildung 3.13) entsprechen die gefüllten Symbole den gemessenen, normierten Ionenintensitäten des Edukts und der Produkte. Die durchgezogenen Linien sind die nach einer Reaktion pseudoerster Ordnung gefitteten Ionenintensitäten. Durch die Annahme von zwei Isomeren lässt sich die exponentielle Abnahme der Mutter wiedergeben und die zeitliche Entwicklung der Produkte ebenfalls. In diesem Fall beträgt der Anteil des als unreaktiv angenommenen Isomers 14,7 %. Das Phänomen der zwei Isomere wurde von uns bei Clustergrößen von  $n = 8, 10, 11, 13\text{--}18$  beobachtet. Auffällig ist, dass die Rhodiumcluster mit neun und zwölf Atomen keine Reaktionsisomere aufweisen. Die berechneten Anteile an unreaktiven Rhodiumclusterkationen (Tabelle 3.11) zeigen Maxima bei den Clustergrößen  $n = 8, 13, 14$  mit Werten von ca. 20–30 %. Diese Werte konnten durch eine zweite Messung nicht exakt reproduziert werden. Der unreaktive Anteil variiert bei  $n = 13, 14$  um 50 %. Da jedoch die relativen totalen Geschwindigkeitskonstanten eine deutlich geringere Abweichung aufweisen, ist die Schwankung des unreaktiven Anteils sekundär und auf Quelleffekte zurückzuführen. Der Anteil an unreaktiver Spezies hängt von den Erzeugungsparametern ab, diese waren für die Messungen unterschiedlich. Dadurch würde sich erklären, dass die unreaktiven Isomerenanteile für die Messung der großen Cluster ( $n = 11\text{--}20$ ) immer unterhalb der anderen Messung liegen.

Betrachtet man sich den zweiten Reaktionsschritt (siehe Abbildung 3.15) kann man qualitativ feststellen, dass für größere Cluster nur die weitere Adsorption von Methanol unter vollständiger Dehydrierung stattfindet.  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 9\text{--}20$  reagieren ausschließlich mit weiteren Methanolmolekülen zu  $[\text{Rh}_n(\text{CO})_{2,3}]^+$ . Kleinere Cluster zeigen eine größere Vielzahl von möglichen Reaktionsprodukten im zweiten und dritten Schritt. Neben der vollständigen tritt auch die partielle Dehydrierung auf. Zusätzlich wird  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O})]^+$  gebildet unter Abspaltung von wahrscheinlich Wasser. Diese Reaktion setzt eine Spaltung des C-O-Gerüsts voraus. Das Rhodiummonomer reagiert jeweils bevorzugt unter partieller Dehydrierung des Methanols. Für das Dimer erfolgt nach zweimaliger vollständiger Methanoldehydrierung als dominanter Reaktionsweg im dritten Schritt eine partielle Dehydrierung.

Dass speziell große Cluster nur intakt oder unter vollständiger Dehydrierung adsorbieren, also

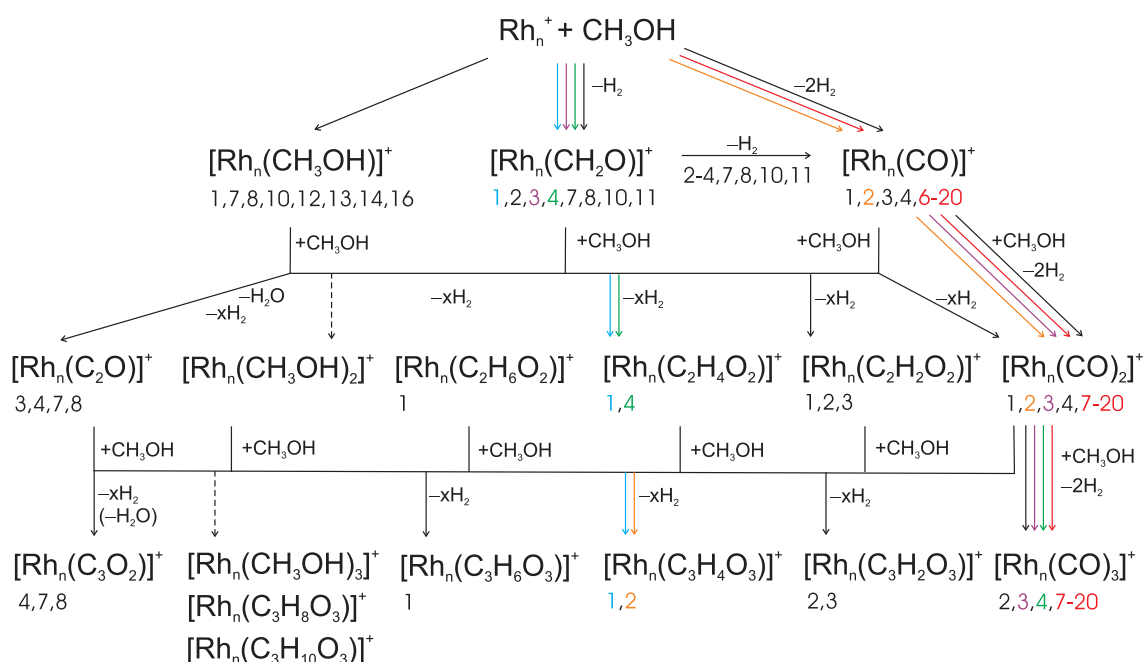


Abbildung 3.15.: Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol. Unter den Reaktionsprodukten ist die Clustergröße  $n$  angegeben. Die dominanten Reaktionskanäle sind farbig hervorgehoben.

partielle dehydrierte Endprodukte nicht auftreten, weist auf zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen hin. Das folgende hypothetische Modell versucht dies durch zwei unterschiedliche Stoßgeometrien zu erklären, siehe Abbildung 3.16. Wir nehmen an, dass die Aktivierung des Methanols sowohl an der C-H- als auch an der O-H-Bindung erfolgen kann. Ist das Methanol über den Kohlenstoff mit der Clusteroberfläche verknüpft, so befinden sich die Wasserstoffatome in größerer räumlicher Nähe zur Clusteroberfläche als bei einer Adsorption über den Sauerstoff. Die durch die Adsorption frei werdende Bindungsenthalpie wird auf die Vibrationsfreiheitsgrade verteilt, der Cluster heizt sich auf. Es können weitere Konsektivreaktionen aktiviert werden, in diesem Fall der Transfer der anderen Wasserstoffatome auf die Clusteroberfläche. Von dort können sie unter Bildung von Wasserstoffmolekülen in einer nahezu thermoneutralen Reaktion abdampfen. (Der Vergleich mit Niob zeigt für Rhodium eine geringere Bindungsenthalpie von Wasserstoff an das Metallmonomer-Kation [64]. Für Niob ist der Prozess der Bildung und des Abdampfens von Wasserstoff ein thermoneutraler Prozess. Daraus ergibt sich für Rhodium, dass dieser Vorgang leicht exotherm ist.) Das Methanol wird

somit dehydriert und es verbleibt Kohlenmonoxid auf dem Cluster. Man kann jedoch nicht sagen, ob auch die C-O-Bindung aktiviert worden ist oder nicht.

Die Aktivierung von C-C- und C-O-Bindungen unter Eliminierung von Wasser und Alkenen wurde für bestimmte Cluster ebenfalls beobachtet. Kommt es zur Insertion des Clusters in die O-H-Bindung eines entsprechend koordinierten Methanols, so befinden sich die Wasserstoffatome weiter von der Clusteroberfläche entfernt. Die Aktivierung der C-H-Bindungen ist damit erschwert. Der Cluster wird durch die freiwerdende Adsorptionseenthalpie erhitzt. Größere Cluster besitzen mehr innere Freiheitsgrade und demzufolge eine höhere Wärmekapazität. Also steigt die Temperatur für kleinere Cluster bedeutend mehr an als für große. Ausgehend von einer erschwerten Aktivierung der C-H-Bindungen bei einer anfänglichen Koordinierung über den Sauerstoff bedeutet das, dass große Cluster keine weiteren Wasserstoffatome auf den Cluster übertragen können (siehe Abbildung 3.16). Mithin kann keine  $H_2$ -Abspaltung aus dem Produktkomplex erfolgen und zeigt eine scheinbar intakte Adsorption. Kleinere Cluster sind heißer, können C-H-Bindungen aktivieren und  $H_2$  abdampfen. Kommt es dabei zur Kühlung des Clusters, so verbleiben die Wasserstoffatome am Kohlenstoff; man beobachtet eine partielle Dehydrierung. Speziell kleine Cluster sind so stark aufgeheizt, dass sie unabhängig von der anfänglichen Koordinationsstelle weiter aktivieren können. Daraus ergibt sich für  $Rh_n^+$  mit  $n = 2-6$  kein Produkt unter intakter Anlagerung. Sharpe et al. untersuchten bereits andere spätere Übergangsmetallcluster ( $Ag_n^+$  und  $Cu_n^+$   $n = 1-5$ ) mit  $C_1-C_4$ -Alkoholen [80]. In diesem Fall wurde für spezielle Cluster ebenfalls die Eliminierung von Wasser und Alkenen beobachtet.

Das Phänomen von unterschiedlich reaktiven Cluster-Isomeren ist bereits öfters aufgetreten. Als Beispiel ist die Reaktion von Niobclustern mit Ethylen von Berg et al. [81] zu nennen.  $Nb_{10}^+$  und  $Nb_{12}^+$  zeigten unreaktive Isomere. In *fast flow reactor* Umsetzung mit  $N_2$  wiesen bei Zakin et al. [82]  $Nb_9$ ,  $Nb_{12}$  und  $Nb_{12}^+$  und bei Hamrick et al. [83]  $Nb_9$ ,  $Nb_{11}$  und  $Nb_{12}$  unterschiedliche Isomere auf. Diese Beobachtung konnte auf  $Ta_{12}$  ausgeweitet werden [84]. Dass auch ionische Tantalcluster bei dieser Größe zwei Isomere zeigen wurde in der Umsetzung mit Kohlenmonoxid von S. Jaberger für  $Ta_{12}^+$  bestätigt [53]. Im Fall von Rhodiumclustern



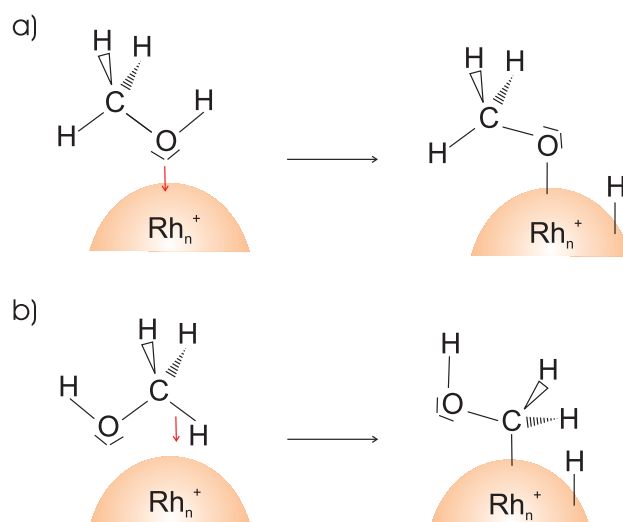


Abbildung 3.16.: Hypothetische Angriffsmöglichkeiten des Methanols an einen Rhodiumcluster. Die anfängliche Insertion kann a) in die O-H-Bindung oder b) in eine C-H-Bindung erfolgen.

zeigte sich bei der Reaktion mit Stickstoffmonoxid für  $Rh_6^+$  ebenfalls Evidenz für zwei Isomere [85]. Diese wurden als Strukturisomere gedeutet und das Verhältnis der Isomere war von den experimentellen Bedingungen abhängig. Harding et al. [86] beobachtete einen biexponentiellen Abfalls der Rhodiumclusterintensität im Fall von  $Rh_{12}^+$ ,  $Rh_{11}^+$  und  $Rh_6^+$ . Durch Thermalisierung mit Argon ließ sich das Verhältnis ändern.

Diese literaturbekannten Fälle bestätigen, dass der Anteil der einzelnen Spezies durch die experimentellen Bedingungen veränderbar ist. Alle Autoren deuten diese Isomere als strukturelle. In dieser Arbeit zeigen sich für  $Rh_n^+$  mit  $n = 8, 10, 11, 13-18$  zwei Isomere. Bei  $Rh_{12}^+$  treten jedoch keine zwei Reaktionsisomere auf. Wahrscheinlich ist das auf eine hochreaktive Ikosaeder-Struktur zurückzuführen. Diese zeichnet sich durch eine glatte Oberfläche ohne ad-Atome aus.

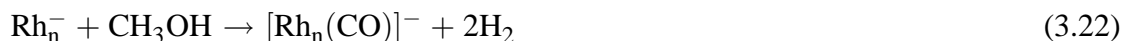
### 3. Ergebnisse

n	$\text{Rh}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$				unreaktiv / %	$[\text{Rh}_n(\text{CH}_2\text{O})]^+ \rightarrow$
	$[\text{Rh}_n(\text{CH}_3\text{OH})]^+ \text{ k}_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{CH}_2\text{O})]^+ \text{ k}_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+ \text{ k}_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$\text{k}_{\text{rel},\Sigma} / \text{s}^{-1}$		$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+ \text{ k}_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
1	0,15	0,3	0,1	0,55		
2	<0,002	<0,002	0,998	0,998		0,626
3	<0,002	0,03	0,101	0,131		0,044
4	<0,002	0,176	0,048	0,223		0,290
5	<0,002	<0,002	<0,002			
6	<0,002	<0,002	0,023	0,023		
	<0,003	<0,003	0,023	0,023		
7	0,073	1	0,2	1,273		1,8
8	0,039	0,85	0,0005	0,889	28,6	1,5
9	<0,003	<0,003	0,201	0,201		
10	0,3	1,044	1,052	2,396	6,9	2,638
11	<0,003	0,5	1,05	1,558	9,9	1,5
	<0,005	0,967	0,854	1,821	7,3	3,556
12	0,043	<0,003	0,103	0,145		
	0,04	<0,005	0,119	0,159		
13	<0,003	<0,003	1,3	1,3	19,4	
	0,082	<0,005	1,177	1,259	10,7	
14	<0,003	<0,003	1,058	1,058	22,8	
	<0,005	0,109	0,824	0,932	10,5	
15	<0,005	<0,005	1,055	1,055	14,7	
16	0,07	<0,005	1,373	1,444	7,0	
17	<0,005	<0,005	1,679	1,679	7,2	
18	<0,005	<0,005	1,148	1,148	7,4	
19	<0,005	<0,005	0,115	0,115		
20	<0,005	<0,005	0,361	0,361		

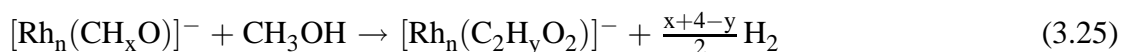
Tabelle 3.6.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

### Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol

Bei der untersuchten Reaktion von Methanol mit Rhodiumcluster-Anionen konnten sich im beobachteten Zeitraum von 30 s eine Vielzahl von Produkten bilden. Es treten im ersten Schritt  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_x\text{O}_2)]^-$  mit  $x = 0, 2, 4$  auf, entsprechend einer Adsorption unter vollständiger (3.22) bzw. partieller Dehydrierung (3.23) oder einer intakten Anlagerung (3.24) des Methanols.

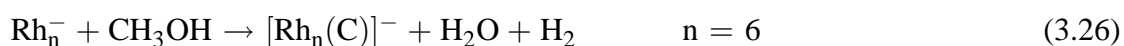


Nach einer zweiten Anlagerung entstehen folgende Reaktionsprodukte  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_y\text{O})]^-$  mit  $y = 0, 2, 4, 6, 8$ . Neben der zweimaligen intakten Anlagerung bilden sich partiell und vollständig dehydrierte Produkte.



mit  $x = 0, 2, 4$  und  $y = 0, 2, 4, 6, 8$

Für  $\text{Rh}_6^-$  findet man zusätzlich Produkte, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten. Diese können Reaktionsprodukte unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung sein, oder auch aus Verunreinigungen bereits in der Quelle entstehen. Nur für  $[\text{Rh}_6(\text{C})]^-$  zeigt sich eine Zunahme der Ionenintensität während der Reaktionszeit, dies zeugt von einer Bildung in der ICR-Zelle. Andere Cluster geben keinen Hinweis auf diese Fragmentierungsreaktion durch eine C-O-Bindungsaktivierung des Methanols. Die Anpassung der Ionenintensitäten an eine pseudo-erste Reaktionsordnung bestätigt, dass eine Bildung des zweiten  $[\text{Rh}_6(\text{C}_2\text{O})]^-$  und dritten Reaktionsprodukts  $[\text{Rh}_6(\text{C}_3\text{O}_2)]^-$  ausschließlich aus  $[\text{Rh}_6(\text{C})]^-$  erfolgen kann.



Neben den Rhodiumcluster-Anionen standen für kleine Cluster,  $n = 5-10$ , auch in der Quelle erzeugte Hydride als Reaktionsedukte zur Verfügung. Das Fitten der Ionenintensitäten mittels

### 3. Ergebnisse

einer pseudo-ersten Reaktionsordnung gestaltete sich dadurch schwierig. Es ist nicht möglich, den gesamten Reaktionspfad aufzuklären. Man kann die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Zunahme der einzelnen Produktionenintensitäten aus dem Cluster bestimmen, aber keine genaue Aussagen darüber machen, zu welchem Produkt sie im zweiten Schritt weiterreagieren. Im Fit der Ionenintensitäten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die hydridhaltigen Produkte nur aus dem Edukt  $[\text{Rh}_n\text{H}]^-$  zu bilden. Im Vergleich zu den Rhodiumcluster-Kationen treten bei den Anionen keine unterschiedlich reaktiven Isomere auf. Im untersuchten Clustergrößenbereich stellt sich im untersuchten Zeitraum von 30 s immer ein monoexponentieller Abfall der Clusterintensität ein.

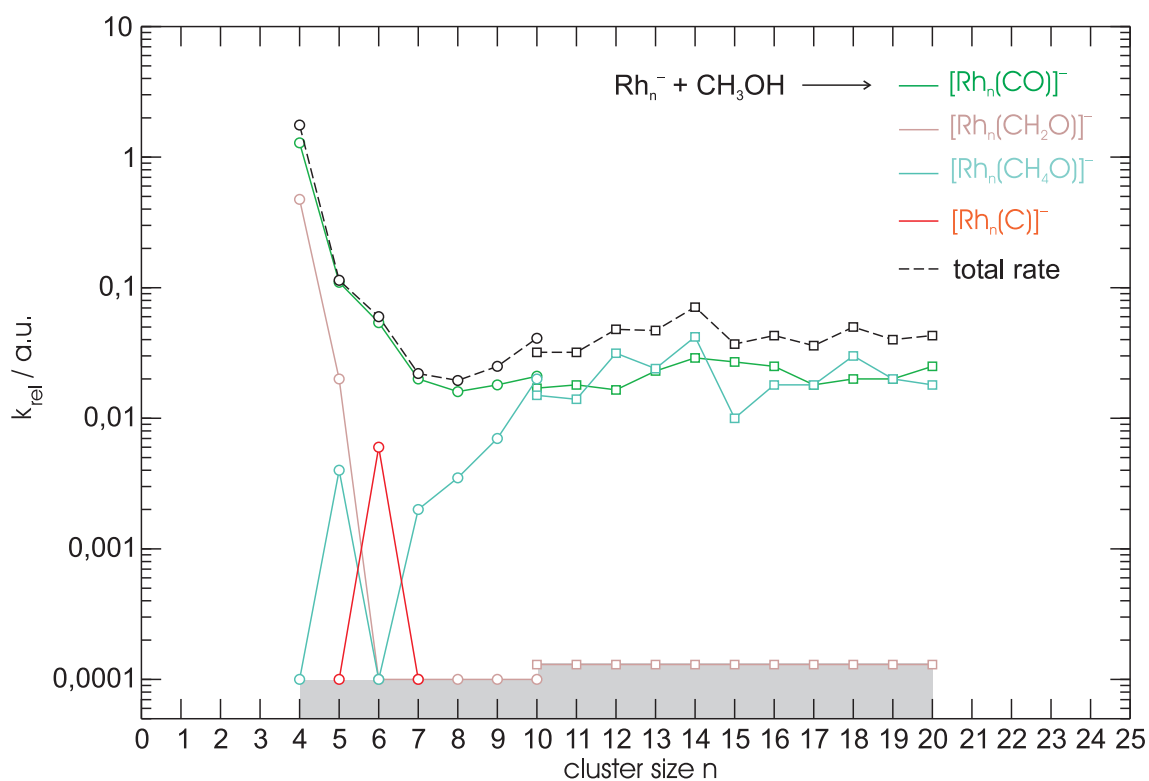


Abbildung 3.17.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Als Produkte im ersten Reaktionsschritt treten die vollständige (grün), die partielle (braun) Dehydrierung, die Bildung eines Carbids (rot) und die intakte Adsorption (türkis) des Methanols auf. Die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz) ist die Summe der  $k_{\text{rel}}$  für den ersten Reaktionsschritt. Der graue Bereich stellt die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$  dar.

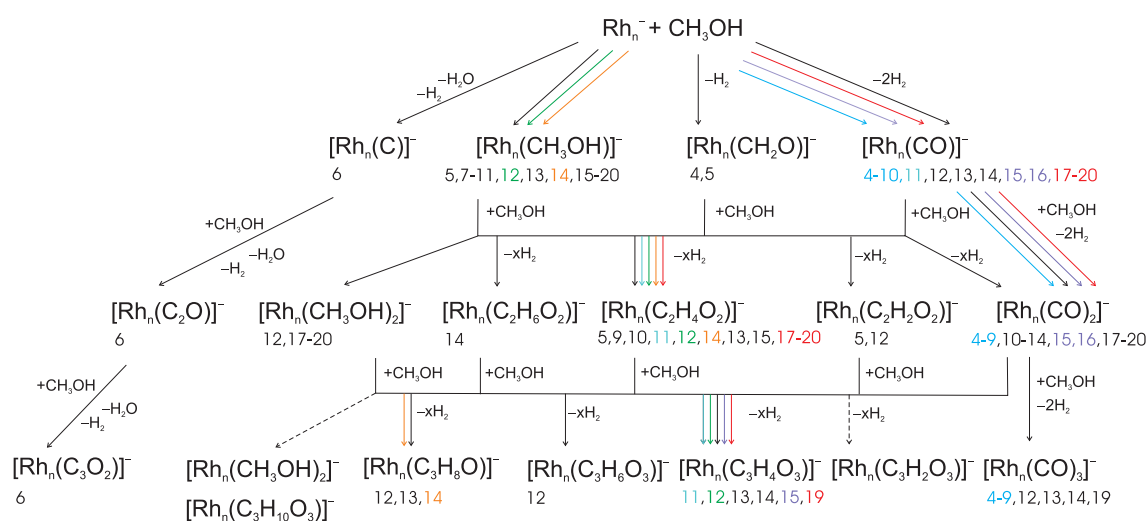


Abbildung 3.18.: Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol. Unter den Reaktionsprodukten ist die Clustergröße  $n$  angegeben. Die dominanten Reaktionskanäle sind farbig hervorgehoben.

Große Rhodiumcluster-Anion ( $n = 7-20$ ) bilden im ersten Reaktionsschritt zwei verschiedene Produkte. Das Methanol kann entweder intakt (3.24) oder unter vollständiger Dehydrierung (3.22) adsorbiert werden. Eine Abspaltung von nur einem Wasserstoffmolekül (3.23) kann nur für den kleinsten Cluster mit vier oder fünf Rhodiumatomen beobachtet werden. Als dritter Reaktionsweg ist beim Rhodiumcluster-Anion mit  $n = 6$  die Abspaltung von Wasser und Wasserstoff (3.26) zu nennen.

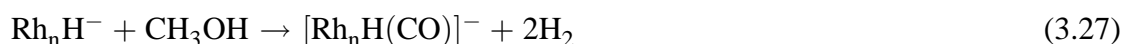
Die Größenabhängigkeit der Reaktivität ist besonders für kleine Cluster zu beobachten, siehe Abbildung 3.17. Ab zehn Rhodiumatomen liegt die relative Geschwindigkeitskonstante für die intakte Adsorption bzw. die komplette Dehydrierung in der gleichen Größenordnung. Es gibt nur leichte Schwankungen, in Bezug auf den dominierenden Reaktionskanal, die jedoch von der Größenordnung des experimentellen Fehlers sind. Für kleine Cluster,  $n = 4-11$ , dominiert die komplette Dehydrierung des Methanols. Für Rhodiumcluster-Anionen mit  $n = 4, 6$  kann das intakt angelagerte Methanol überhaupt nicht beobachtet werden. Zwischen  $n = 7-9$  nähern sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten der zwei Produktkanäle an. Ein spezieller Cluster, mit  $n = 6$  kann auch die Abspaltung von Wasser aktivieren. Nur im Fall von  $\text{Rh}_{4,5}^-$  treten Produkte unter partieller Dehydrierung auf. Betrachtet man die Summe der re-

### 3. Ergebnisse

---

lativen partiellen Geschwindigkeitskonstante (*total rate*), so zeigt sich, dass kleine Cluster reaktiver sind als größere. Die relative Gesamtgeschwindigkeitskonstante nimmt bis zu einer Clustergröße von ungefähr zehn ab und bleibt anschließend in etwa konstant. Der reaktive Clustergrößenbereich zeichnet sich, wie bereits erwähnt, durch zusätzliche und stark größenabhängige Reaktionswege aus.

Für einen mittleren Größenbereich ( $n = 5-9$ ) war es in einer untersuchten Kinetik möglich, den Einfluss eines Fremdatoms auf dem Cluster zu untersuchen. In der Quelle bildeten sich zusätzlich Rhodiumclusterhydrid-Anionen. Diese reagieren nur unter kompletter Dehydrierung mit Methanol, nach Gleichung (3.27).



Die relative Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion ist größer als die für die reinen Rhodiumcluster-Anionen. Jedoch ist auch hier eine Abnahme der Reaktivität für größere Cluster offensichtlich. Insgesamt treten zwei dominierende Produkte in der Reaktion von reinen

$\text{Rh}_n\text{H}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow [\text{Rh}_n\text{H}(\text{CO})]^-$	
n	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
5	0,3
6	0,2
7	0,1
8	0,035
9	0,04

Tabelle 3.7.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumclusterhydrid-Anionen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol auf, nämlich das intakt adsorbierte Methanol und das komplett dehydrierte CO-Addukt. Ein möglicher Grund für diese unterschiedliche Reaktivität kann wiederum in verschiedenen Adsorptionsgeometrien liegen. Im bereits für die Kationen vorgestellten hypothetischen Modell (siehe Seite 53) kann die Insertion des Clusters in eine C-H- oder O-H-Bindung erfolgen. Die unterschiedlichen denkbaren Anordnungen des Methanols auf dem Cluster sind in Abbildung 3.16 verdeutlicht. Diese können die vollständige

n	$\text{Rh}_n^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$				
	$[\text{Rh}_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{CH}_2\text{O})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C})]^-$	$k_{\text{rel,Summe}} / \text{s}^{-1}$
	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	
4	<0,0001	0,475	1,286	<0,0001	1,761
5	0,004	0,02	0,11	<0,0001	0,134
6	<0,0001	<0,0001	0,054	0,006	0,06
7	0,002	<0,0001	0,02	<0,0001	0,022
8	0,0035	<0,0001	0,016	<0,0001	0,0195
9	0,007	<0,0001	0,018	<0,0001	0,025
10	0,020	<0,0001	0,021	<0,0001	0,041
10	0,015	<0,0001	0,017	<0,0001	0,032
11	0,014	<0,0001	0,018	<0,0001	0,032
12	0,0315	<0,0001	0,0165	<0,0001	0,048
13	0,024	<0,0001	0,023	<0,0001	0,047
14	0,042	<0,0001	0,029	<0,0001	0,071
15	0,010	<0,0001	0,027	<0,0001	0,037
16	0,018	<0,0001	0,025	<0,0001	0,043
17	0,018	<0,0001	0,018	<0,0001	0,036
18	0,03	<0,0001	0,02	<0,0001	0,05
19	0,02	<0,0001	0,02	<0,0001	0,04
20	0,018	<0,0001	0,025	<0,0001	0,043

Tabelle 3.8.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

Dehydrierung oder die intakte Adsorption des Methanols ermöglichen. Bei kleineren Clustern ( $n = 4-9$ ) ist die komplette Dehydrierung der dominante Kanal. Dies würde im hier entwickelten Mechanismus bedeuten, dass die Aktivierung der C-H-Bindung bevorzugt ist. Eine möglicher Grund könnte sein, dass bei kleinen Clustern die negative Ladung des Clusters einen größeren Einfluss hat. Da der Sauerstoff des Methanols partiell negativ geladen ist, kann es zu einer leichten Coulomb-Abstoßung mit dem Cluster kommen. Es bildet sich eine bevorzugte Adsorption über die Methylgruppe aus, es folgt dann eine Aktivierung der C-H-Bindungen. Dies führt im Extremfall von Cluster-Anionen mit vier oder fünf Rhodiumatomen zu einer vollständigen Unterdrückung des alternativen Reaktionswegs, der über eine Koordination zum Sauerstoff verläuft. Die negative Ladung der Cluster bewirkt ein Abdrehen der Alkoholgruppe des stoßenden Methanols. Vergrößert sich die Anzahl der Rhodiumatome, so verteilt sich die negative Ladung auf einen größeren Raum. Die Ladungsdichte und damit der

Einfluss der Ladung nimmt ab und so steigt die relative Geschwindigkeitskonstante für die intakte Adsorption. Geht man davon aus, dass für größere Cluster diese erste Aktivierung gleich wahrscheinlich ist, kann man den annähernd gleichen Verlauf der relativen Geschwindigkeitskonstanten für Rhodiumcluster-Kationen mit  $n = 10\text{--}20$  erklären.

Die hier gefundene clustergrößenabhängige Reaktivität ist auffällig. Bisher ist keine vergleichbare Reaktivitätsstudie bekannt, die für kleine Anionen eine höhere Reaktivität als für größere zeigt. Bekannt sind bisher folgende Phänomene:

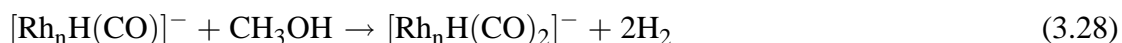
- Für die Reaktion von Niobclustern mit Aromaten und Heteroaromaten ist ein Anstieg der Reaktivität mit der Clustergröße oder sogar das Auftreten einer Schwelle, ab der eine Reaktion überhaupt erst einsetzt, bekannt [87]. Diese lässt sich durch einen nukleophilen Cluster erklären, der anfänglich eine Koordination mit dem  $\pi$ -Elektronensystem oder dem *lone pair* an den Cluster eingehen muss. Die resultierende Coulomb-Abstoßung bewirkt die verringerte Reaktivität. Zusätzlich wird die Adsorptionsenthalpie von kleinen Clustern in einem kleineren Wärmebad gespeichert, daraus folgt ein größerer Temperaturanstieg und eine höhere Rückdissoziationsrate. Die konkurrierende Reaktivität sinkt entsprechend.
- Für die Umsetzung von Niobcluster-Kationen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen (Propan, Cyclohexan und n-Heptan) zeigte sich eine Abnahme der absoluten Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $n = 1\text{--}10$  [88]. Durch eine Aktivierung der C-H-Bindung ist keine Dissoziation in die Ausgangsstoffe möglich. Die abnehmende relative Geschwindigkeitskonstante wird durch die zunehmende koordinative Sättigung der Metallatome im Cluster erklärt.

Eine Besonderheit für  $\text{Rh}_6^-$  ist die Abspaltung von Wasser und molekularem Wasserstoff unter Bildung eines Carbids. Dieses bildet sich zwar schon in der Quelle aus Verunreinigungen, im Fall von  $\text{Rh}_6^-$  nimmt jedoch die Ionenintensität zu. Die Triebkraft dieser Reaktion muss eine Aktivierung der O-C-Bindung sein. Dadurch wird wieder die Adsorptionsenthalpie frei, es kann unter Bildung und Abdampfen von Wasser und molekularem Wasserstoff das Carbid-

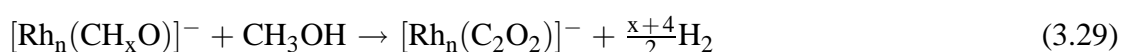


produkt entstehen.

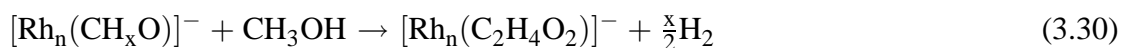
Der zweite Anlagerungsschritt führt zu unterschiedlichen Produkten. Hierbei ist wieder eine Clustergrößenabhängigkeit zu beobachten. Durch die Vielzahl der Produkte nimmt die Qualität der aufgezeichneten Ionenintensität mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ab. Deswegen können keine exakten relativen Geschwindigkeitskonstanten für die zweite und dritte Anlagerung bestimmt werden. Der Fehler ist in diesem Fall zu groß, es kann an dieser Stelle nur eine qualitative Aussage über die erhaltenen Produkte gemacht werden. Man beobachtet nach der zweiten Anlagerung allgemein das Produkt  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_x)]^-$  mit  $x = 1, 2, 4, 6, 8$ . Hierbei fällt auf, dass nur für  $x = 1$  eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen im Produkt vorhanden ist. Durch den Fit konnte für diesen Fall gezeigt werden, dass sich dieses Produkt allein durch die Weiterreaktion des aus dem Rhodiumclusterhydrid-Anion gebildeten Produkt erklärt werden kann.



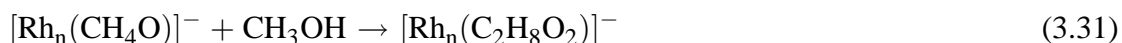
Produkte, die im zweiten Reaktionsschritt mit Methanol aus dem reinem Cluster entstehen, sind wie folgt aufgebaut:  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_x\text{O}_2)]^-$  mit  $x = 0, 2, 4, 6, 8$ .



mit  $x = 0, 4$  für  $n = 4-12, 14, 15, 17-20$



mit  $x = 0, 4$  für  $n = 5, 9-15, 17-20$



für  $n = 12, 14, 17-20$

Hierbei stellen Produkte mit  $x = 2$  eine Ausnahme für  $\text{Rh}_n^-$  mit  $n = 5, 12$  und mit  $x = 6$  für  $n = 14$  dar. Die dominierenden Reaktionswege im zweiten Schritt sind die intakte oder die Adsorption unter kompletter Dehydrierung der zwei Methanolmoleküle. Da das Signal/Rauschen-

Verhältnis während einer Reaktion von bis zu 30 s zunimmt und sich die anfänglich hohe Intensität der Mutterionen auf viele verschiedene Töchter verteilt, ist es möglich, dass einzelne Produkte im Rauschen verborgen bleiben. Daher ist die relative Geschwindigkeitskonstante für nicht beobachtete Reaktionskanäle gering. Die angegebene Obergrenze (siehe Abbildung 3.17) gilt genau nur für den ersten Schritt, für weitere Anlagerungen ist sie größer. Der qualitative Trend der Produktbildung ist sehr interessant. Man kann deutlich erkennen, dass bei kleinen Clustern die vollständige Dehydrierung überwiegt. Da bereits in der ersten Anlagerung zwei Wasserstoffmoleküle des Methanol abdampfen, können im nächsten Schritt höchstens vier Wasserstoffatome im Produkt verbleiben. Aber auch diese dampfen ab. Für den mittleren Clustergrößenbereich ( $n = 9, 10, 12, 13, 15, 16$ ) zeigt sich kein bevorzugter erster Reaktionskanal. Im zweiten Schritt wird jedoch kein weiteres intaktes Methanol beobachtet. Im vorgestellten hypothetischen Modell erklärt sich dies durch die Temperatur des Clusters. Nach einer Adsorption reicht die erhöhte Temperatur noch nicht aus, die Wasserstoffatome zu aktivieren. Erfolgt die Adsorption eines zweiten Moleküls, so wird wiederum die Bindungsenthalpie frei, die Temperatur reicht danach für eine Aktivierung aus. Erst für größere Rhodiumcluster-Anionen wird die zweifache intakte Anlagerung beobachtet, da hier die Temperaturerhöhung nicht ausreicht. Für die Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol zeigte sich im zweiten Schritt eine interne Reaktion unter Abspaltung von  $H_2$ . Im Fall der Anionen konnte keine Evidenz für eine solche Reaktion gefunden werden.

Im Fall von Tantal- und Niobcluster-Anionen mit Kohlenmonoxid ist die Abnahme der Ionenintensität ohne gleichzeitige Bildung eines Produktes beobachtet worden [53]. Dies ist auf eine Reaktion unter Verlust eines Elektrons zurückzuführen. Im Fall der hier untersuchten Umsetzung ist keine Evidenz für einen sogenannten dunklen Kanal gefunden worden.

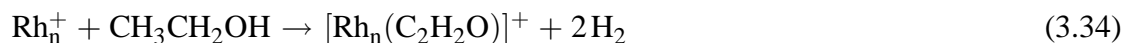
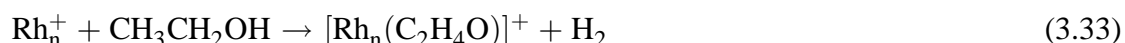
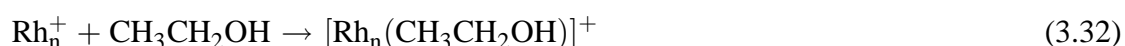
### Reaktivität von Rhodiumclustern mit Ethanol

Die Reaktion von Rhodiumclustern mit Ethanol (Merck, 99,9 %) fand bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar bzw.  $1 \times 10^{-8}$  mbar statt. Zur Aufreinigung des verwendeten Reagenzes wurde es mehrmals mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und bei vermindertem Druck aufgetaut. Vor den Messungen erfolgte die Passivierung der Zelle für eine Stunde. Die Cluster-Kationen konnten vom Monomer bis zu 20 Rhodiumatomen untersucht werden. Cluster-Anionen mit weniger als vier Atomen konnten nicht in der Quelle erzeugt werden.

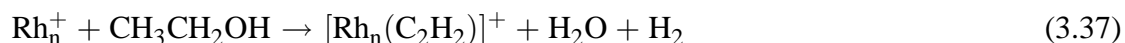
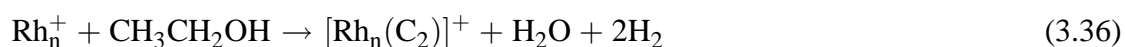
### Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol

Die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol fand bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar statt. Da es nicht möglich ist eine komplette Clusterverteilung von  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 1-20$  zu messen, erfolgten nacheinander die Untersuchung für unterschiedliche Größenbereiche. Die Reaktionszeit betrug je nach Signal/Rauschen Qualität und Geschwindigkeit der Reaktion zwischen 4 und 20 s.

Im ersten Reaktionsschritt bilden sich eine Vielzahl von Produkten. Ethanol kann intakt (3.32), unter partieller (3.33), (3.34) oder unter vollständiger Dehydrierung (3.35) adsorbieren.



Außer molekularem Wasserstoff bilden sich noch andere Abgangsgruppen. Die Produkte werden durch eine C-O-Bindungsaktivierung des Ethanols gebildet.



### 3. Ergebnisse

---

Wahrscheinlich unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff bilden sich nach Reaktion (3.36) und (3.37) Rhodiumclustercarbide aus. Eine C-C-Bindungsaktivierung des Ethanol führt zur Abspaltung von wahrscheinlich Methan nach (3.38).



Zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden die Ionenintensitäten normiert und nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gefittet. Es konnte eine Anlagerung von bis zu vier Ethanolmolekülen beobachtet werden. Da sich jedoch viele verschiedene Reaktionsprodukte bilden, ist eine Auswertung erschwert. Deswegen mussten teilweise die Ionenintensitäten für alle Produkte der zweiten und der weiteren Anlagerungen aufsummiert werden. Abbildung 3.19 zeigt die relativen partiellen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Schritt. Interessant ist, wie bereits für Methanol gezeigt, dass manche Clusterionenintensitäten nicht exponentiell abfallen. Man kann diesen Verlauf durch die Annahme eines reaktiven und eines unreaktiven Isomers fitten. Die sich daraus ergebenden Anteile an unreaktiven Spezies sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Für  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 13, 14, 16\text{--}20$  treten zwei Isomeren auf. Für  $\text{Rh}_{13,14}^+$  ist der Anteil der unreaktiven Spezies maximal. In Analogie zur Reaktion mit Methanol zeigt der Cluster mit zwölf Atomen keine zwei Isomere.

Große Cluster,  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 10\text{--}20$ , adsorbieren Ethanol nur partiell oder vollständig dehydriert. Im mittleren Clustergrößenbereich,  $n = 7\text{--}9$ , zeigt sich zusätzlich die Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  nach (3.37). Kleine Rhodiumcluster weisen eine stark größenabhängige Produktbildung auf. Das dominante Produkt ist jedoch zumeist die partielle Dehydrierung. Eine intakte Adsorption des Ethanol erfolgt nur für  $\text{Rh}_1^+$  und  $\text{Rh}_7^+$ . Die Fragmentierung unter der Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+$  findet für  $n = 1, 2, 4$  statt. Das Rhodiumtrimer-Kation reagiert mit Ethanol auch unter der Bildung des Carbids  $[\text{Rh}_3(\text{C}_2)]^+$  und des Acetylids  $[\text{Rh}_3(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$ .

Die Summe der relativen Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Reaktionsschritt, die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*), ist annähernd clustergrößenunabhängig und von der Größenordnung der Stoßrate.

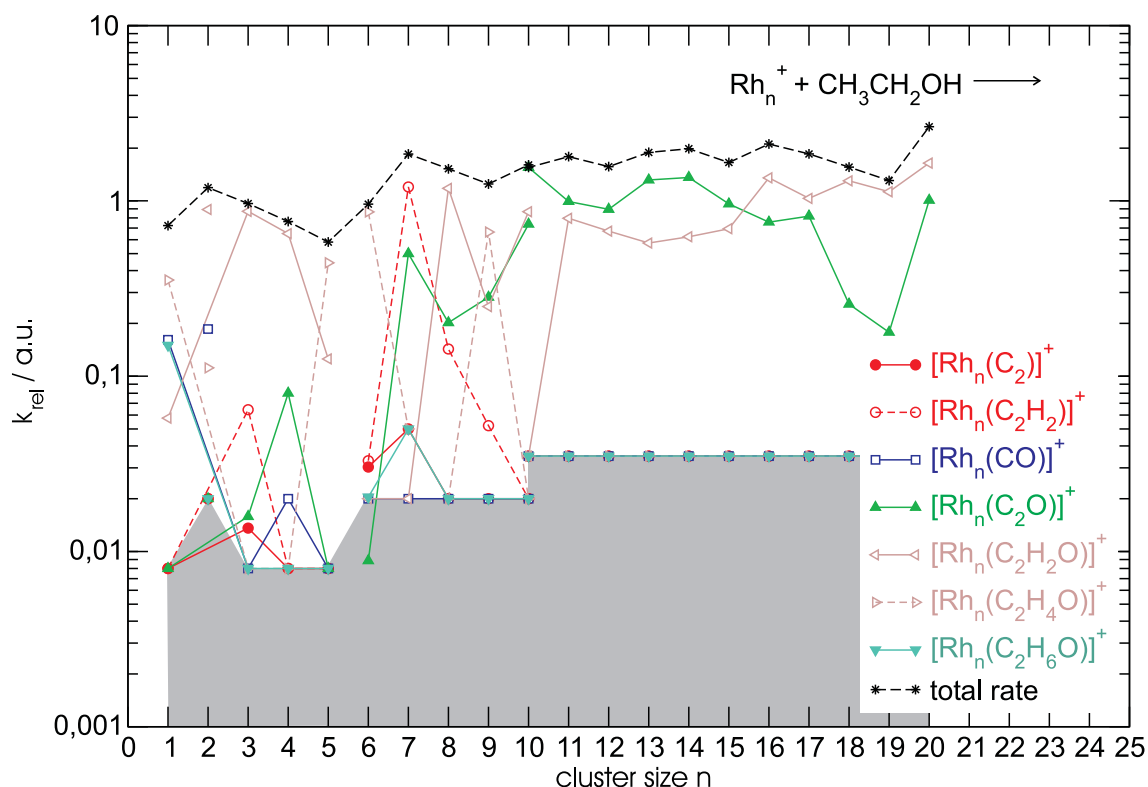


Abbildung 3.19.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol bei einem Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Neben den partiellen  $k_{\text{rel}}$  ist ihre Summe, die totale relative Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz), dargestellt.

Bei der Betrachtung der dominanten Reaktionsprodukte im ersten Reaktionsschritt zeigt sich die eindeutige Tendenz, dass kleine Cluster bevorzugt partiell dehydrieren. Große Cluster dagegen reagieren neben der partiellen Dehydrierung im ungefähr gleichen Maß unter vollständiger Dehydrierung. Fragmentierungen des Ethanols unter C-C- oder C-O-Bindungsaktivierung treten nur bei kleinen Clustern vereinzelt auf. Die daraus resultierenden Produkte  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2)]^+$  und  $[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+$  entstehen unter Eliminierung von Wasser bzw. Methan. Im vorgestellten hypothetischen Modell geht man von einer anfänglichen Insertion in eine O-H- bzw. C-H-Bindung aus. Die dabei freiwerdende Bindungsenthalpie wird auf die Schwingungsfreiheitsgrade verteilt, es kommt zur Temperaturerhöhung des Rhodiumcluster-Produkts. Dieses Aufheizen reicht nur bei kleinen Clustern aus, die C-C- bzw. die C-O-Bindung zu aktivieren. Durch die dann zusätzlichen ausgebildeten Bindungen wird der Cluster weiter aufgeheizt. Nach der Bildung von Methan bzw. Wasser auf dem Cluster ist deren Abdampfen möglich.

### 3. Ergebnisse

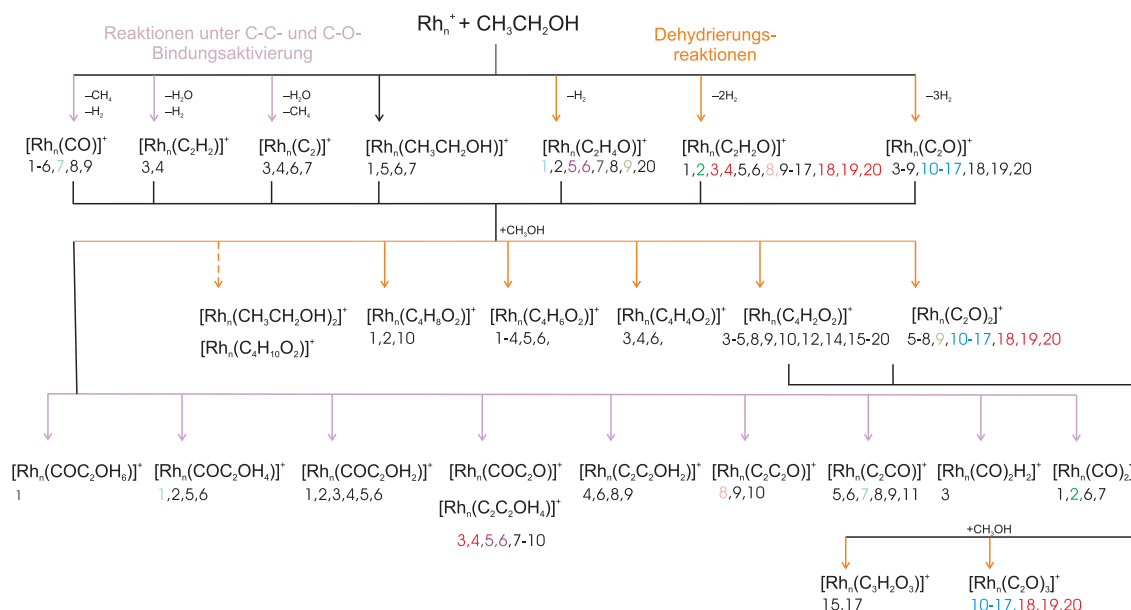


Abbildung 3.20.: Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol. Unter den Reaktionsprodukten ist die Clustergröße  $n$  angegeben. Farbige ist das dominante Reaktionsprodukt für eine Clustergröße hervorgehoben. Reaktionspfeile in Braun zeigen Fragmentierungsreaktionen und in Orange sind Dehydrierungsreaktionen gekennzeichnet.

Aus geometrischen Gründen ist für die Abspaltung von Methan eine andere anfängliche Aktivierungsgeometrie erforderlich, als für Wasser. Nach der Insertion in die O-H-Bindung ist es geometrisch einfacher, die C-C-Bindung zu aktivieren. Die C-O-Bindung kann nur unter Ausbildung eines Vierrings, der aufgrund der Ringspannung ungünstig ist, aktiviert werden. Analog ist für den Transfer von OH auf den Cluster eine anfängliche Insertion in die endständige C-H-Bindung notwendig. Wie die Fragmentierungsprodukte im Detail aussehen, ob z. B. das CO intakt ist oder als Oxid und Carbide vorliegt, kann hier jedoch nicht geklärt werden. Weiterführende spektroskopische Untersuchungen sind dafür notwendig.

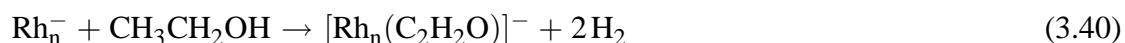
Im dargestellten Reaktionsschema (Abbildung 3.20) sind die Produkte für den zweiten Reaktionsschritt dargestellt. Für eine Vielzahl der untersuchten Cluster,  $n = 10-20$ , bildet sich im zweiten und auch im dritten Reaktionsschritt dominant das vollständig dehydrierte Produkt. Partielle Dehydrierung des Ethanol tritt für alle Clustergrößen auf. Für kleine Cluster,  $n = 1-8$ , sind im zweiten Reaktionsschritt die Fragmentierungsreaktionen unter C-C- und

C-O-Bindungsaktivierung dominant. Dies deutet darauf hin, dass nur für kleine Cluster die Temperatur ausreicht, entweder diese Bindung zu spalten, bzw. Wasser oder Methan auf der Clusteroberfläche zu bilden und abzukochen.

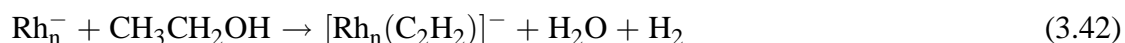
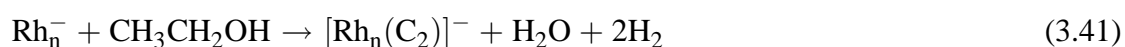
Ein Vergleich mit Methanol zeigt, dass im Fall des Ethanol fast keine intakte Adsorption beobachtet wird. Dies widerspricht dem vorgeschlagenen hypothetischen Modell nicht. Es gilt nämlich zu beachten, dass die Verlängerung des Alkohols um eine CH<sub>2</sub>-Einheit eine höhere Flexibilität der Kohlenstoffkette mit sich führt. Die Aktivierung von Wasserstoffatomen ist aus geometrischen Gründen nicht mehr erschwert. Dadurch kann eine anfängliche Aktivierung der O-H- nicht von der C-H-Bindung unterschieden werden. Dies äußert sich in einer unspezifischeren Reaktionschemie.

#### Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Ethanol

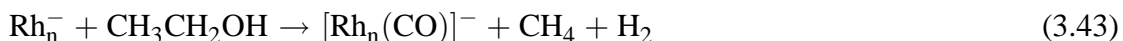
Abhängig von der Reaktivität der Rh<sub>n</sub><sup>-</sup> wurde bei einem Reaktionsgasdruck von 5x10<sup>-9</sup> mbar für n = 5–11 oder 1x10<sup>-8</sup> mbar für n = 11–20 gemessen. Wie bereits bei den Kationen entstehen eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, für die es nicht möglich war, den exakten Reaktionsweg nachzuvollziehen. Im ersten Schritt adsorbiert Ethanol unter vollständiger (3.39) oder partieller Dehydrierung (3.40).



Zusätzlich werden auch Fragmentierungsprodukte unter C-C- und C-O-Bindungsaktivierung beobachtet. Es kann unter der Abspaltung von Wasser und molekularem Wasserstoff zur Carbidbildung kommen.



Die Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$  erfolgt höchstwahrscheinlich durch Abdampfen von Methan und Wasserstoff nach (3.43).



Durch die Vielzahl von Reaktionsprodukten erfolgte eine Summierung der Produktintensitäten für den zweiten und gegebenenfalls dritten Reaktionsschritt. Nach einer Normierung kann die relative Geschwindigkeitskonstante für die einzelnen Reaktionen durch eine Anpassung an eine pseudo-erste Ordnung bestimmt werden. Die gesamte Abnahme der Clusterionenintensität lässt sich aus der Summe der relativen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte errechnen. In Abbildung 3.22 ist diese totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*) für beide gemessenen Drücke, die sich um den Faktor zwei unterscheiden, dargestellt.

Für alle untersuchten Cluster ist eine Reaktion unter vollständiger Dehydrierung zu beobachten. Im Fall von  $\text{Rh}_5^-$  und  $\text{Rh}_6^-$  ist dies das dominante Produkt. Die Fragmentierung unter Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$  findet ebenfalls für alle Größen  $n = 5\text{--}20$  statt. Ab einer Anzahl von sechs Rhodiumatomen fragmentiert Ethanol unter Bildung von Carbiden  $[\text{Rh}_n(\text{C}_2)]^-$ . Für einzelne Clustergrößen,  $n = 16, 19$  verbleiben zwei Wasserstoffatome im Produkt. Nur im mittleren Clustergrößenbereich,  $n = 10, 13\text{--}16$ , zeigt sich die partielle Dehydrierung des Ethanols. Die gesamte Abnahme der Ionenintensität der Rhodiumcluster-Anionen entspricht der Summe von  $k_{\text{rel}}$  für die einzelnen Reaktionen im ersten Schritt. Diese zeigt für kleine Cluster eine Abnahme bis zu  $\text{Rh}_7^-$ . Große Cluster weisen eine größenunabhängige relative totale Geschwindigkeitskonstante auf. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem des Methanols. Wie bereits beschrieben liegt ein Grund für die höhere Reaktivität der kleinen Cluster in der Tatsache, dass die koordinative Sättigung mit wachsender Größe zunimmt. Die Rhodiumatome in kleinen Clustern besitzen weniger Nachbaratome, sind somit koordinativ ungesättigt und reaktiv.

Für jedes der drei dominanten Produkte stellt sich die Frage, wie die jeweilige Reaktion im



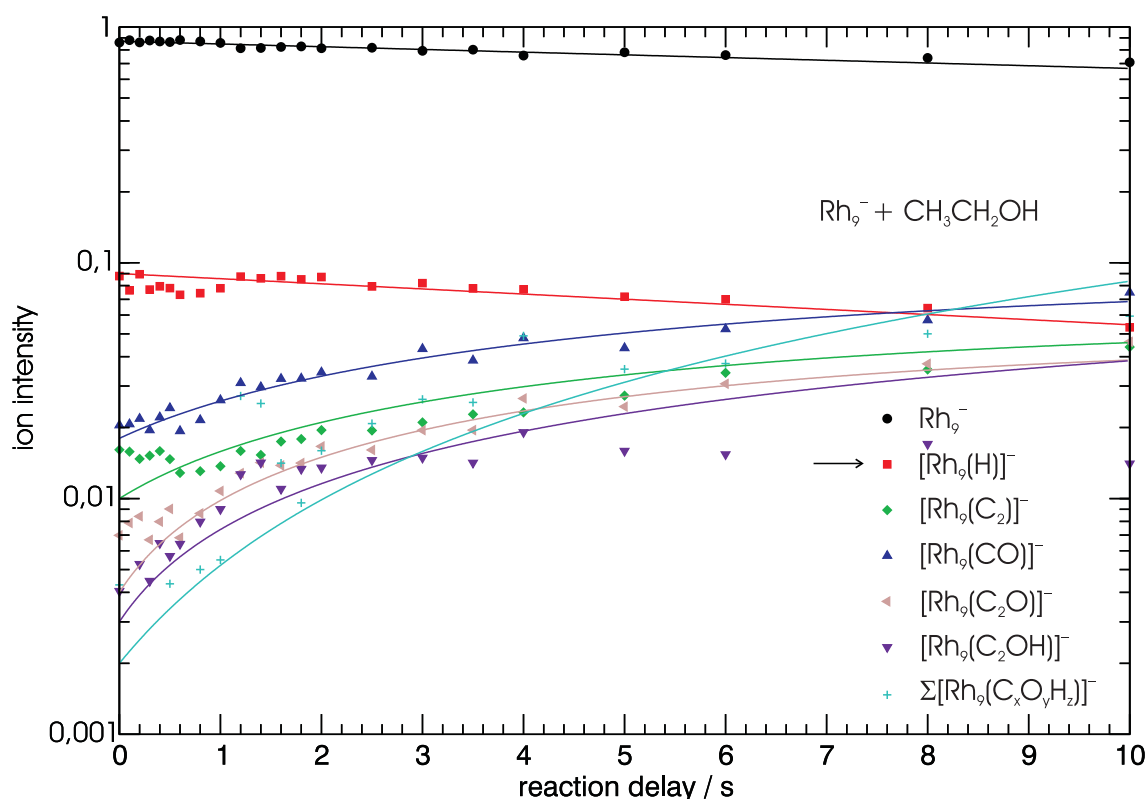


Abbildung 3.21.: Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion von  $\text{Rh}_9^-$  mit Ethanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die Symbole entsprechen den normierten Ionenintensitäten des Edukts und der Produkte. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechend einer Reaktion pseudo-erster Ordnung gefitteten Ionenintensitäten. Dieser Fit erfolgt unter der Bedingung, dass nur das in der Quelle gebildete Rhodiumclusterhydrid-Anion zu  $[\text{Rh}_9(\text{C}_2\text{OH})]^-$  reagieren kann.

Detail abläuft. Ein hypothetisches Modell läuft über eine initiale Insertion des Clusters in eine Bindung. Die dadurch freiwerdende Adsorptionseenthalpie führt zu einer Temperaturerhöhung des Clusters. Geht man von einer anfänglichen Insertion in eine C-H-Bindung aus, ist eine weitere Aktivierung der C-O-Bindung möglich. Zusätzlich migrieren die Wasserstoffatome auf den Cluster. Dort kann sich neben Wasserstoffmolekülen auch Wasser bilden. Diese können vom Cluster abdampfen und ihn somit abkühlen. Wenn nach einer anfänglichen Insertion die Aktivierung der C-C-Bindung erfolgt, wird eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf den Cluster transferiert. Dies ermöglicht die Bildung von Methan, das abdampfen kann. Aus sterischen Gründen scheint die initiale Insertion in die O-H-Bindung für diese Reaktion wahrscheinlicher. Zur

### 3. Ergebnisse

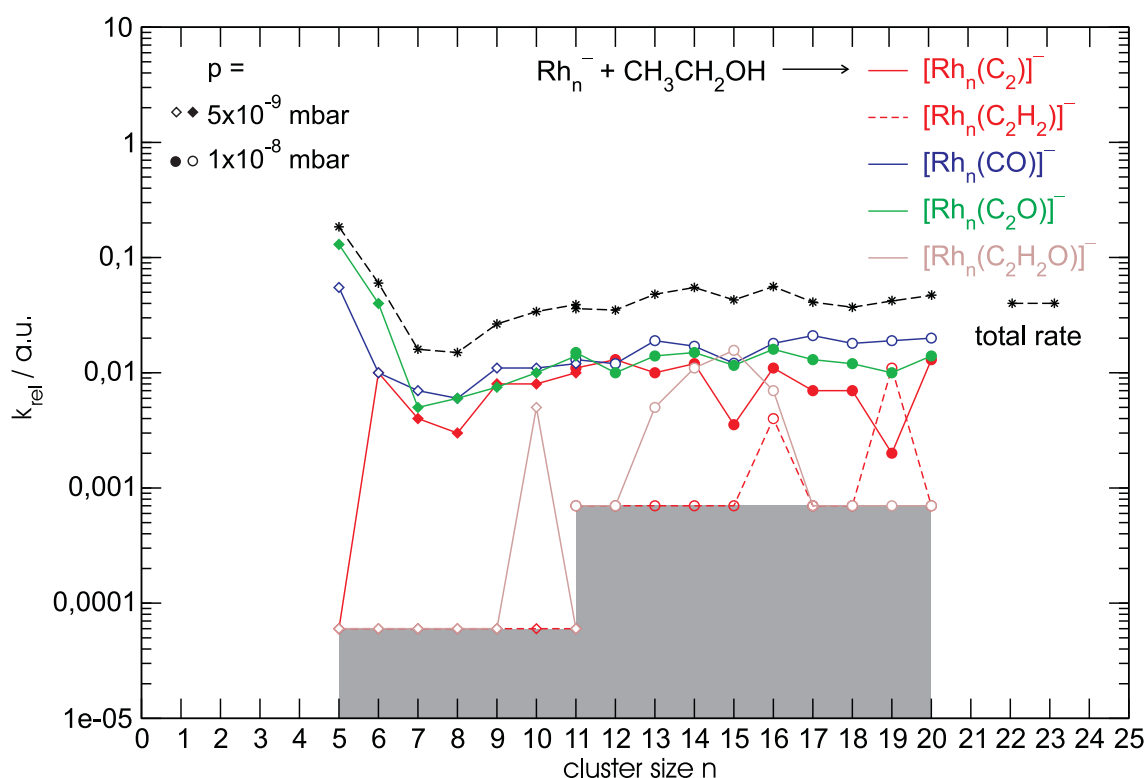


Abbildung 3.22.: Relative partielle Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Ethanol bei einem Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar ( $\diamond$ ) und  $1 \times 10^{-8}$  mbar ( $\circ$ ). Neben den partiellen  $k_{\text{rel}}$  ist ihre Summe, die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz), dargestellt.

Aktivierung muss sich so ein Fünfring bilden, unter der Annahme, dass zwei benachbarte Rhodiumatome beteiligt sind. Anderenfalls bildet sich ein gespannter Vierring.

$\text{Rh}_n^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$								
	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2)]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O})]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{OH}_2)]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{OH}_4)]^+$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{OH}_6)]^+$	unreaktiv
n	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel},\Sigma}/\text{s}^{-1} \quad / \quad \%$
1	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,161	$\leq 0,008$	0,058	0,354	0,150	0,723
2	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	0,19	$\leq 0,02$	0,89	0,11	$\leq 0,02$	1,19
3	0,014	0,064	$\leq 0,008$	0,016	0,872	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,965
4	0,005	0,008	0,02	0,08	0,65	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,763
5	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,006	0,004	0,125	0,443	0,003	0,582
6	0,03	$\leq 0,02$	0,03	0,01	$\leq 0,02$	0,87	0,02	0,96
7	0,05	$\leq 0,02$	1,2	0,5	$\leq 0,02$	0,05	0,05	1,85
8	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	0,14	0,20	0,18	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	1,52
9	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	0,05	0,28	0,25	0,66	$\leq 0,02$	1,25
10	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	0,74	0,87	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	1,60
10	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,553	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,553
11	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,993	0,795	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,788
12	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,896	0,672	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,568
13	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,316	0,574	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,890
14	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,361	0,624	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,985
15	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,962	0,694	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,656
16	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,756	1,354	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	2,111
17	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,819	1,033	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,853
18	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,258	1,301	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,558
19	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	0,178	1,128	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,306
20	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	1,008	1,642	$\leq 0,035$	$\leq 0,035$	2,650

Tabelle 3.9.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

$\text{Rh}_n^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$							
p / mbar	n	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2)]^-$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{H}_2)]^-$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O})]^-$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{OH}_2)]^-$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel},\Sigma} / \text{s}^{-1}$
$5 \times 10^{-9}$	5	0,055	$\leq 0,00006$	0,13	$\leq 0,00006$	0,185	
	6	0,01	$\leq 0,00006$	0,01	0,04	$\leq 0,00006$	0,06
	7	0,004	$\leq 0,00006$	0,007	0,005	$\leq 0,00006$	0,016
	8	0,003	$\leq 0,00006$	0,006	0,006	$\leq 0,00006$	0,015
	9	0,008	$\leq 0,00006$	0,011	0,0075	$\leq 0,00006$	0,0265
	10	0,008	$\leq 0,00006$	0,011	0,01	0,005	0,034
$1 \times 10^{-8}$	11	0,01	$\leq 0,00006$	0,012	0,014	$\leq 0,00006$	0,036
	11	0,011	$\leq 0,0007$	0,013	0,015	$\leq 0,0007$	0,039
	12	0,013	$\leq 0,0007$	0,012	0,01	$\leq 0,0007$	0,035
	13	0,01	$\leq 0,0007$	0,019	0,014	0,005	0,048
	14	0,012	$\leq 0,0007$	0,017	0,015	0,011	0,055
	15	0,0035	$\leq 0,0007$	0,0121	0,0116	0,0156	0,043
	16	0,011	0,004	0,018	0,016	0,007	0,056
	17	0,007	$\leq 0,0007$	0,021	0,031	$\leq 0,0007$	0,041
	18	0,007	$\leq 0,0007$	0,018	0,012	$\leq 0,0007$	0,037
	19	0,002	0,011	0,019	0,01	$\leq 0,0007$	0,042
	20	0,013	$\leq 0,0007$	0,02	0,014	$\leq 0,0007$	0,047

Tabelle 3.10.: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Ethanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar und  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

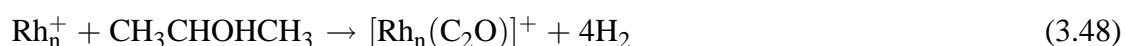
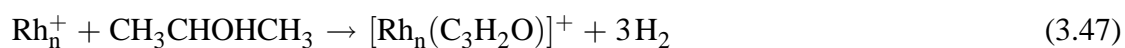
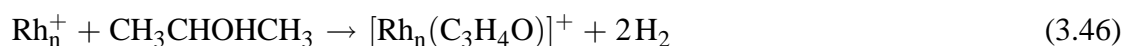
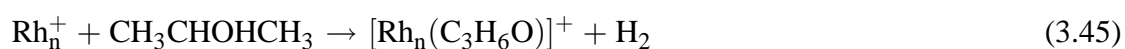
### Reaktivität von Rhodiumclustern mit Isopropanol

Die Untersuchung von Rhodiumclustern mit Isopropanol (Merck, 99,9 %) fand bei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken statt. Zur Aufreinigung des verwendeten Reagenzes erfolgte mehrmaliges Einfrieren mittels flüssigem Stickstoff und anschließendes Auftauen bei vermindertem Druck. Vor den Messungen erfolgte die Passivierung der Zelle für eine Stunde.

### Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Isopropanol

Die Reaktivitätsuntersuchung fand bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar statt. Die beobachteten Zeiträume lagen bei 2,4 s und 6 s für die zwei getrennt untersuchten unterschiedlichen Clustergrößenverteilungen. Im ersten Reaktionsschritt bildeten sich viele Produkte, die Dehydrierung des Isopropanols und die Fragmentierung unter C-C- und C-O-Bindungsaktivierung.

Rhodiumcluster-Kationen können intakt (3.44), partiell (3.45)–(3.47) oder vollständig dehydriert (3.48) adsorbieren. Abhängig vom Grad der Dehydrierung werden bis zu vier Wasserstoffmoleküle abgespalten.



Im Fall der C-C-Bindungsaktivierung spaltet sich wahrscheinlich Methan und molekularer Wasserstoff ab. Bildet sich ein Clustercarbid (3.52) kann keine genaue Aussage über die Abgangsgruppe gemacht werden. Hypothetisch denkbar sind die Abspaltung von Methan und

### 3. Ergebnisse

Methanol oder Wasser und Ethan.

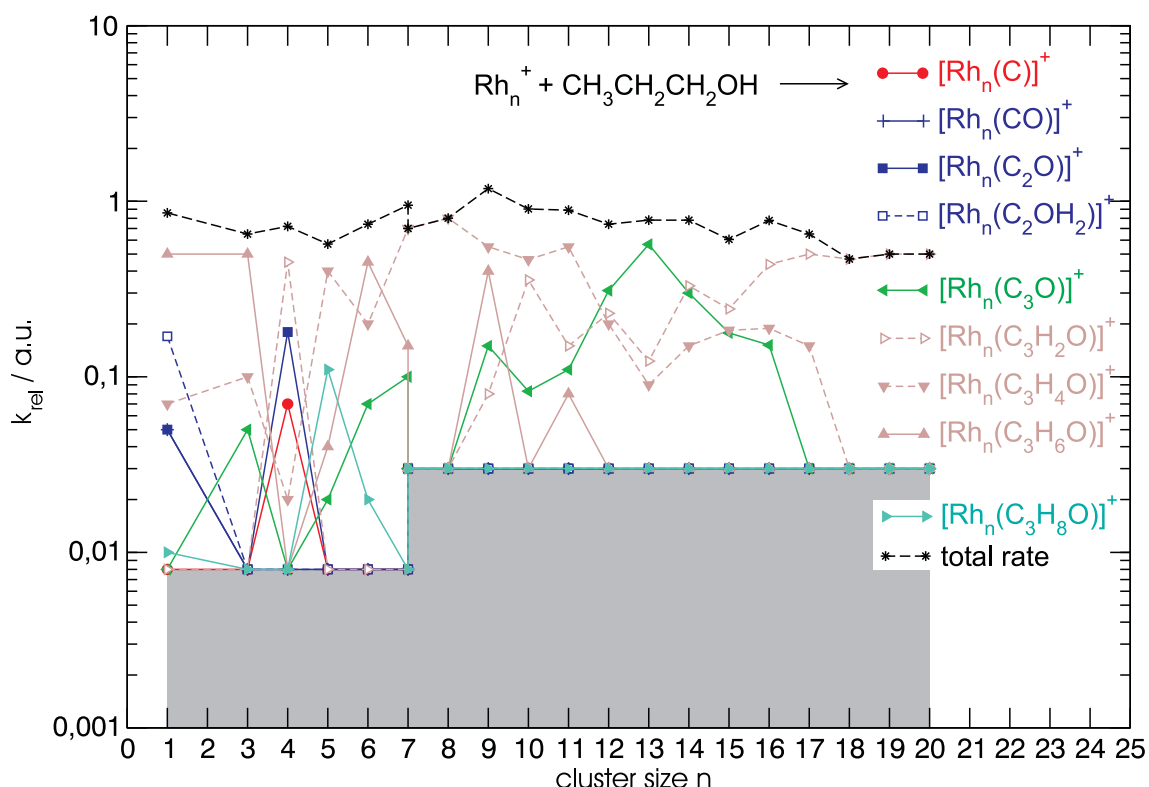
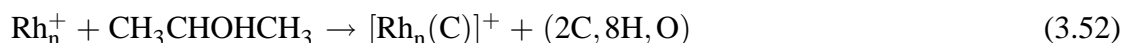
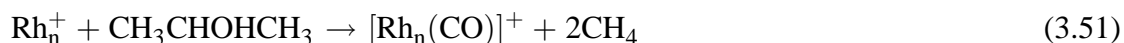
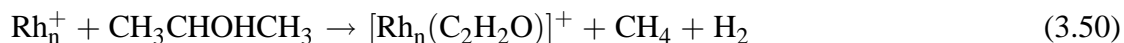
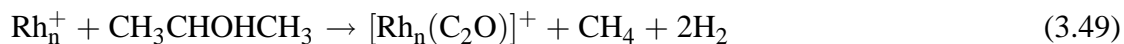


Abbildung 3.23.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Isopropanol bei einem Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Neben den partiellen  $k_{\text{rel}}$  ist ihre Summe, die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz), dargestellt. Der graue Bereich verdeutlicht die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$ .

Die Intensität des Metallclusters verteilt sich im zweiten Reaktionsschritt auf eine noch größere Vielzahl an Produkten. Die daraus resultierenden Ionenintensitäten können zum Teil nicht aus dem Rauschen herausgefiltert werden. Zusätzlich überlagern sich die Produkte teilweise mit dem darauffolgenden Cluster. Aus diesen Gründen musste die Auswertung auf den

ersten Reaktionsschritt reduziert werden. Daraus ergeben sich die relativen totalen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionen (3.44)–(3.52). Aus der Summe der einzelnen  $k_{\text{rel}}$  ergibt sich die Gesamtabnahme der Rhodiumcluster-Kationen.

Im mittleren bis hohen untersuchten Clustergrößenbereich ( $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 5\text{--}20$ ) treten keine Fragmentierungsreaktionen unter C-C-Bindungsaktivierung auf. Isopropanol adsorbiert unter vollständiger und partieller Dehydrierung. Die intakte Adsorption wird für  $\text{Rh}_n^+$  nur bis  $n = 6$  beobachtet. Im Clustergrößenbereich von  $n = 14\text{--}20$  ist der dominante Reaktionskanal die partielle Dehydrierung unter der Abspaltung von drei Molekülen Wasserstoff. Zusätzlich tritt die vollständige und die partielle Dehydrierung um zwei Wasserstoffmoleküle auf. Für  $\text{Rh}_{12}^+$  und  $\text{Rh}_{13}^+$  ist die vollständige Dehydrierung der dominante Reaktionskanal. Im mittleren Clustergrößenbereich,  $n = 7\text{--}11$ , steigt  $k_{\text{rel}}$  für die Dehydrierung von zwei Wasserstoffmolekülen zur größten relativen Geschwindigkeitskonstanten an. Vereinzelt ( $n = 5\text{--}7, 9, 11$ ) tritt die Abspaltung von nur einem  $\text{H}_2$  auf. Die intakte Adsorption ist für  $n = 5, 6$  möglich. Für kleinere Cluster ist die Reaktivität stark größenabhängig. Der dominante Reaktionsweg ist jedoch immer die partielle Dehydrierung. Clustergrößenabhängig unterscheidet sich jedoch die Anzahl der abgespaltenen Wasserstoffmoleküle. Weitere allgemeine Trends zeigen sich nicht. Reaktionen unter C-C-Bindungsaktivierung treten für das Rhodiummonomer- und das Tetramer-Kation auf.  $[\text{Rh}_4(\text{C}_2\text{O})]^+$  bildet sich aus der Eliminierung von Methan und zwei  $\text{H}_2$ .  $\text{Rh}_1^+$  zeigt eine besondere Vielzahl von Produkten unter C-C-Bindungsaktivierung für die Reaktion mit Isopropanol. Unter der wahrscheinlichen Abspaltung von Methan und zwei bzw. einem  $\text{H}_2$  entstehen  $[\text{Rh}_1(\text{C}_2\text{H}_{0,2}\text{O})]^+$ . Des Weiteren tritt das Produkt  $[\text{Rh}_1(\text{CO})]^+$  auf, das sich wahrscheinlich unter der zweifachen Methaneliminierung bildet.

Die Summe der relativen partiellen Geschwindigkeitskonstanten, die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*), ist clustergrößenunabhängig für alle untersuchten Cluster.

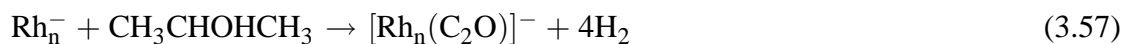
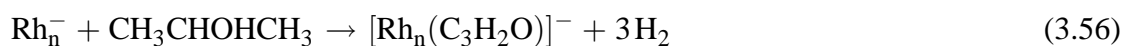
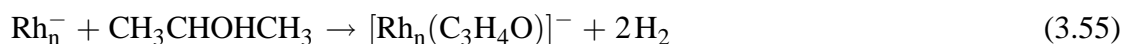
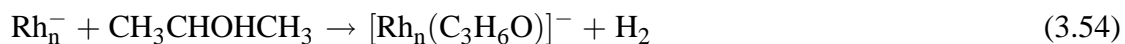
Ein Modell der C-C-Bindungsaktivierung ist im Fall des Ethanol beschrieben. Interessant ist hier die Clustergrößenabhängigkeit. Große Rhodiumcluster-Kationen sind nicht in der Lage, die C-C-Bindung des Isopropanol zu aktivieren, sie dehydrieren es ausschließlich. Dies deu-

tet darauf hin, dass es sich um einen Temperatureffekt handelt. Nur kleine und damit heißere Cluster können die verfügbare Energie bündeln eine C-C- bzw. die C-O-Bindung zu aktivieren und anschließend das Abdampfen von Wasser oder Methan zu ermöglichen.

#### Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol

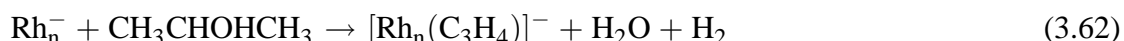
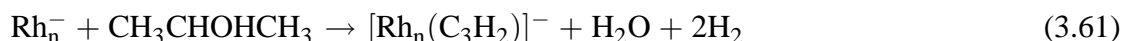
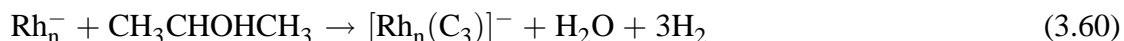
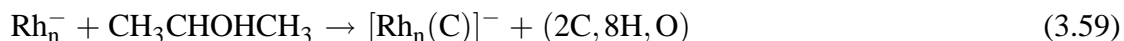
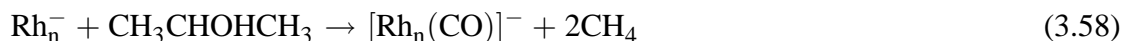
Da die Reaktion sehr langsam abläuft, wurde ein erhöhter Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar eingestellt. Für den späteren Vergleich mit den Kationen und den anderen untersuchten Alkoholen wurden die absoluten Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Im beobachteten Zeitraum von bis zu 30 s konnte nur ein sehr geringer Abfall der Ionenintensität des Rhodiumcluster-Anions beobachtet werden. In die Auswertung flossen nur die Produkte des ersten Reaktionsschrittes ein.

Rhodiumcluster-Anionen können intakt (3.53), partiell (3.54)–(3.56) oder vollständig dehydriert (3.57) adsorbieren. Abhängig vom Grad der Dehydrierung werden bis zu vier Wasserstoffmoleküle abgespalten.



Unter C-C- bzw. C-O-Bindungsaktivierung kommt es zur Eliminierung von molekularem Wasserstoff und anderen Moleküle. Zum einen kann sich Methan abspalten (3.58). Zur Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{C})]^-$  ist das Abdampfen von Wasser und Ethan beziehungsweise Methan und Methanol denkbar. Durch die Eliminierung von wahrscheinlich Wasser und ein bis zwei Wasserstoffmolekülen bilden sich die Produkte  $[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{H}_y)]^-$  mit  $y = 0, 2, 4$  nach (3.60)–(3.62). Das beobachtete Produkt  $[\text{Rh}_n(\text{O}_2)]^-$  ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen aus der Lösung zurückzuführen.





Das beobachtete Produkt  $[\text{Rh}_n(\text{O}_2)]^-$  ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen aus der Lösung zurückzuführen. Die Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstante erfolgte für

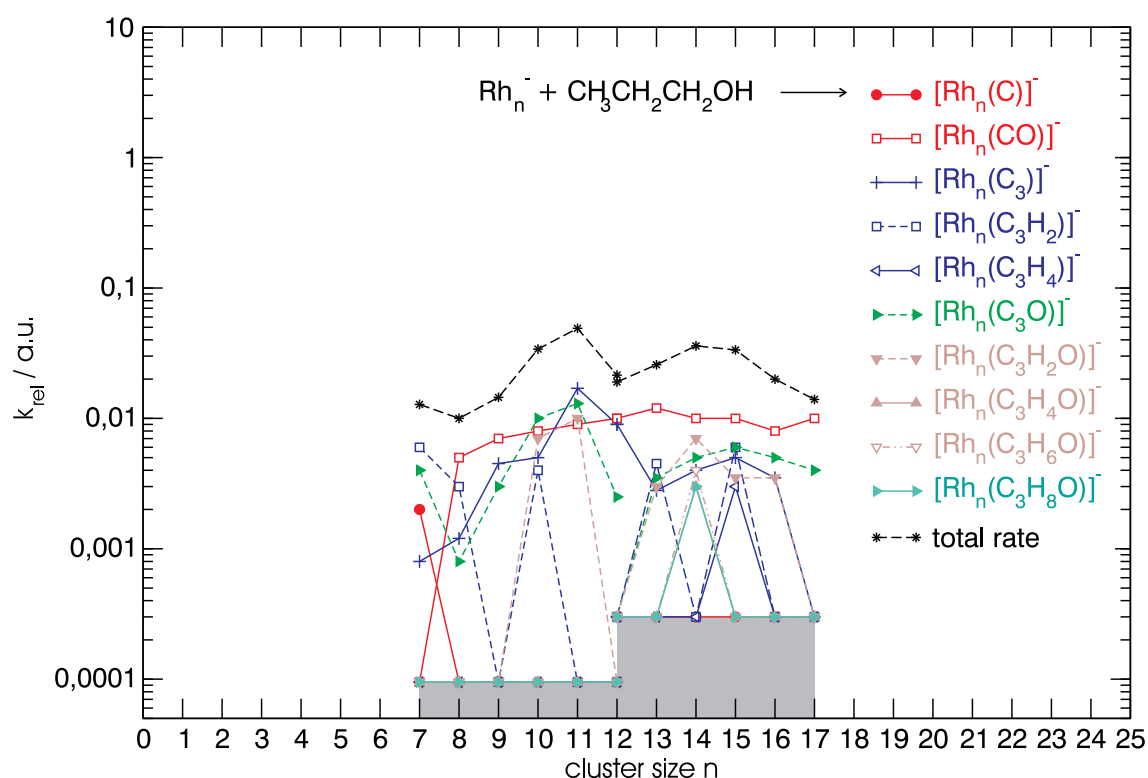


Abbildung 3.24.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol bei einem Druck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Neben den partiellen  $k_{\text{rel}}$  ist ihre Summe, die totale Geschwindigkeitskonstante (*total rate*, schwarz), dargestellt. Der graue Bereich verdeutlicht die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$ .

Rhodiumcluster-Anionen mit bis zu 17 Atomen. Im höheren Masse-zu-Ladungs-Bereich reichte die Signal/Rauschen-Qualität nicht aus, die sehr langsam entstehende Vielzahl von Pro-

dukten zu analysieren. Ein für viele Cluster sehr ausgeprägter Reaktionsweg ist die Bildung von  $[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$  unter der wahrscheinlichen Eliminierung von Methan. Für  $\text{Rh}_n^-$  mit  $n = 8, 9, 13\text{--}17$  ist dies der dominante Reaktionsweg. Die Fragmentierungsreaktion unter Abspaltung von Wasser tritt bei vollständiger Dehydrierung für alle untersuchten Cluster auf. Die Reaktion unter partieller Dehydrierung findet für einzelne Clustergrößen statt. Die Produkte, die unter partieller Dehydrierung des Isopropanols entstehen, lassen sich für Cluster mit  $n = 10\text{--}16$  nachweisen. Für den gesamten untersuchten Clustergrößenbereich finden sich die Reaktionen unter vollständiger Dehydrierung des Isopropanols. Aus der Summe der relativen partiellen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte bildet sich die totale relative Geschwindigkeitskonstante (*total rate*). Diese schwankt um ungefähr eine halbe Größenordnung.

Größenunabhängig kann der Cluster wahrscheinlich auch zwei Methanmoleküle abspalten. Denkbar ist, dass die Kohlenstoffkette aktiviert wird, sich demnach Kohlenstoff-Cluster-Bindungen ausbilden. Durch die Migration der Wasserstoffatome auf die Oberfläche kann sich Methan bilden und abdampfen. Alternativ ist die Möglichkeit vorstellbar, dass sich Ethan und ein Molekül Wasserstoff abspalten.

Wie bereits bei der Reaktion mit Ethanol zeigt sich eine sehr unspezifische Reaktionschemie.

$\text{Rh}_n^+ + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow$										
n	$[\text{Rh}_n(\text{C})]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O})]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_2\text{O})\text{H}_2]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{O})]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_2)]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_4)]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_6)]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_8)]^+$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel},\Sigma} / \text{s}^{-1}$
1	$\leq 0,008$	0,05	0,05	0,17	$\leq 0,008$	0,008	0,07	0,5	0,01	0.858
2	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	
3	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,05	$\leq 0,008$	0,1	0,5	$\leq 0,008$	0,65
4	0,07	$\leq 0,008$	0,18	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,45	0,02	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,72
5	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,02	0,04	0,4	0,11	$\leq 0,008$	0,57
6	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,07	0,2	0,45	0,02	$\leq 0,008$	0,74
7	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	$\leq 0,008$	0,1	$\leq 0,008$	0,7	0,15	$\leq 0,008$	0,95
7	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,7	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,7
8	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,80	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,8
9	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,15	0,08	0,55	0,4	$\leq 0,03$	1,18
10	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,08	0,36	0,46	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,9
11	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,1	0,15	0,55	0,08	$\leq 0,03$	0,88
12	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,31	0,23	0,2	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,74
13	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,57	0,12	0,09	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,78
14	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,3	0,33	0,15	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,78
15	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,18	0,24	0,18	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,6
16	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,15	0,44	0,19	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,78
17	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,5	0,15	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,65
18	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,2	0,35	0,3	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,85
19	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,47	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,47
20	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,5	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	0,5

Tabelle 3.11.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Isopropanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

### 3. Ergebnisse

$\text{Rh}_n^- + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow$						
	$[\text{Rh}_n(\text{C})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{CO})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3)]^-$	$[\text{Rh}_n\text{C}_3\text{H}_2]^-$	$[\text{Rh}_n\text{C}_3\text{H}_4]^-$	
n	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel},\Sigma}/\text{s}^{-1}$
7	0,002	$\leq 0,0001$	0,0008	0,006	$\leq 0,0001$	0,0128
8	$\leq 0,0001$	0,005	0,0012	0,003	$\leq 0,0001$	0,01
9	$\leq 0,0001$	0,007	0,0045	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	0,0145
10	$\leq 0,0001$	0,008	0,005	0,004	$\leq 0,0001$	0,034
11	$\leq 0,0001$	0,009	0,017	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	0,049
12	$\leq 0,0001$	0,01	0,009	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	0,0215
12	$\leq 0,0003$	0,01	0,009	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	0,019
13	$\leq 0,0003$	0,012	0,0028	0,0045	$\leq 0,0003$	0,0258
14	$\leq 0,0003$	0,01	0,004	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	0,036
15	$\leq 0,0003$	0,01	0,005	0,006	0,003	0,0335
16	$\leq 0,0003$	0,008	0,0035	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	0,02
17	$\leq 0,0003$	0,01	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	0,014

Tabelle 3.12.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

$\text{Rh}_n^- + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow$					
	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{O})]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_2)]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_4)]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_6)]^-$	$[\text{Rh}_n(\text{C}_3\text{OH}_8)]^-$
n	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}/\text{s}^{-1}$
7	0,004	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
8	0,0008	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
9	0,003	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
10	0,01	0,007	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
11	0,013	0,01	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0001$
12	0,0025	$\leq 0,0001$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$
13	0,0035	0,003	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$
14	0,005	0,007	0,003	0,004	0,003
15	0,006	0,0035	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$
16	0,005	0,0035	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$
17	0,004	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$

Tabelle 3.13.: Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

#### Vergleich zwischen Methanol, Ethanol und Isopropanol für die Reaktion mit Rhodiumclustern

Um einen besseren Vergleich zwischen den relativen totalen Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Drücke zu ermöglichen wurden die absoluten totalen Geschwindigkeitskonstanten nach 2.1.4 berechnet. Zusätzlich ist die Stoßrate nach Gleichung (2.10).

Folgende allgemeine Trends fallen im direkten Vergleich auf:

- Die Kationen sind um fast zwei Größenordnungen reaktiver als die Anionen.
- Die Kationen reagieren mit Ethanol und Isopropanol annähernd mit Stoßrate.
- Sowohl für Anionen als auch für Kationen nimmt die Reaktivität von Methanol zu Ethanol und Isopropanol zu.
- Die kleinen Cluster sind bei den Anionen deutlich reaktiver.

Das Auftreten von zwei Reaktionsisomeren für die Rhodiumcluster-Kationen ist durch verschiedene Messungen reproduziert. Zusätzlich bestätigt die Reaktion mit Ethanol die mit Methanol. Im Fall des Isopropanols war die Signal/Rauschen-Qualität nicht ausreichend, um die Einstellung einer konstanten Clusterkonzentration zu bestimmen. Es bestätigt sich demnach für einen großen Clustergrößenbereich das Auftreten von zwei verschiedenen Isomeren bezogen auf die Reaktion mit Alkoholen. Besonders auffällig ist, dass der Cluster mit zwölf Atomen hierbei eine Ausnahme darstellt. In der Literatur ist bekannt, dass das Verhältnis der Isomeren zueinander durch experimentelle Bedingungen veränderbar ist. In der Literatur sind auch Reaktionen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen bekannt, die im Fall von Rhodiumclustern keine Reaktionsisomere zeigten. Zu nennen ist hierfür die Umsetzung mit Acetonitril [89], Benzol [49] und den Kohlenwasserstoffen Ethan, Propan und Isobutan [78]. Das ist kein Widerspruch, denn die messbare Geschwindigkeitskonstante der Cluster hängt natürlich vom Reaktionspartner ab.

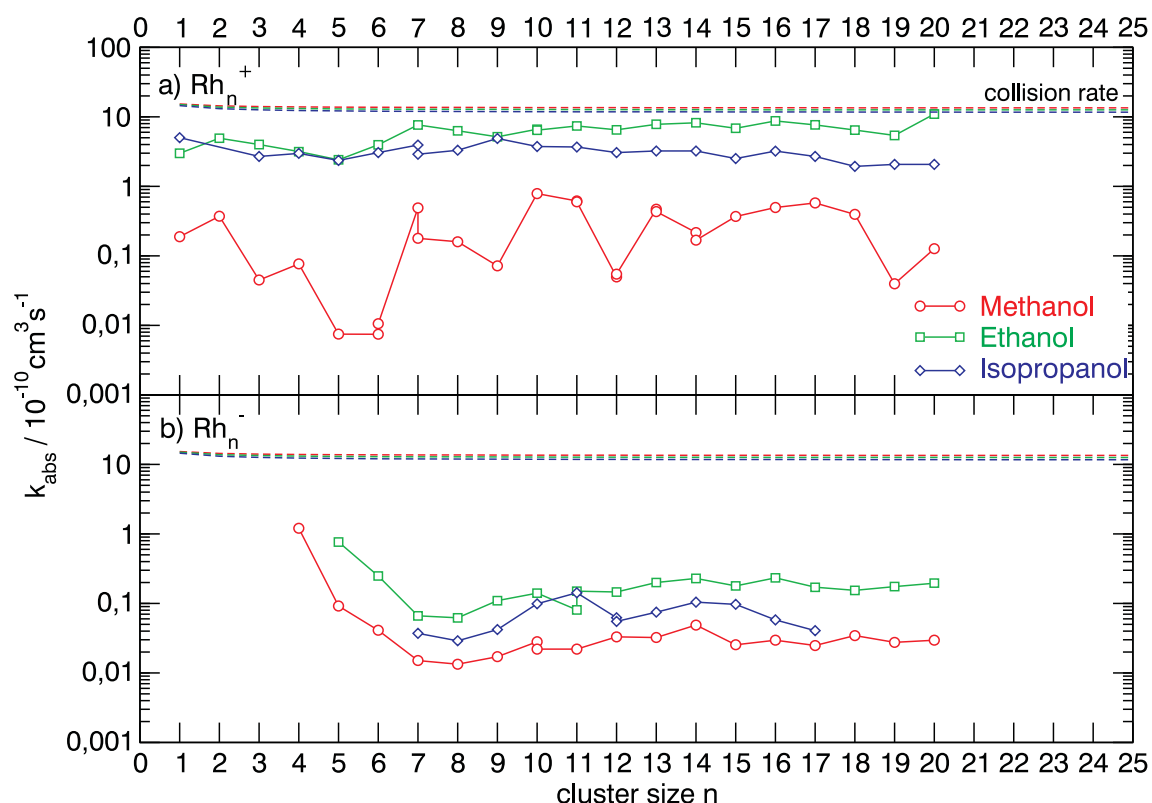


Abbildung 3.25.: Absolute Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Rhodiumclustern mit Methanol, Ethanol und Isopropanol. Die Stoßrate (*collision rate*) ist abhängig vom Alkohol angegeben.

Fazit:

Ethanol und Isopropanol zeigen eine unspezifische Reaktionschemie. Methanol dagegen ist besonders interessant, da dort allgemeine Trends auftreten, die in einem hypothetischen Modell gedeutet werden können. Im Modell geht man von zwei Möglichkeiten aus, dass eine anfänglichen Aktivierung einer C-H- oder O-H-Bindung erfolgen kann und dies zu unterschiedlichen Produkten führt. Im Fall der Kationen kann so die intakte Adsorption durch die Insertion des Clusters in die O-H-Bindung, und die vollständige Dehydrierung durch die Aktivierung der C-H-Bindung gedeutet werden. Bei den Anionen tritt die intakte Adsorption für kleine Cluster nicht auf. Dies kann auf eine Coulomb-Abstoßung zwischen dem Cluster und der partiellen negativen Ladung des Sauerstoffs hindeuten. Die OH-Gruppe dreht sich ab und die Insertion erfolgt in die C-H-Bindung. Bei Ethanol und Isopropanol wird ein solches Verhalten nicht beobachtet. Aber durch die zusätzlichen CH<sub>2</sub>-Einheiten ist die Flexibilität des

Alkohols erhöht. Wasserstoffatome können unabhängig von der anfänglichen Insertion aktiviert werden. Um Aussagen über die Struktur der gebildeten Produkte machen zu können, sind weiterführende spektroskopische Untersuchungen notwendig. Vielversprechend ist hierfür ein vergleichbarer experimenteller Aufbau in CLIO in Paris am Freie-Elektronen-Laser. Im Vorgriff zu Nickelcluster-Kationen zeigen sich Parallelen auf. In der Reaktion mit Alkoholen bilden sich nur für Ethanol und nicht für Methanol Fragmentierungsprodukte unter C-C- bzw. C-O-Bindungsaktivierung. Dies entspricht dem Verhalten von Rhodiumcluster-Kationen. Für die Anionen ist diese Fragmentierung eine Ausnahme für  $n = 6$ . Dieser für Nickel und Rhodium metallunabhängige Trend ist im vorgestellten Mechanismus zu verstehen. Die Aktivierung einer C-C- oder C-O-Bindung erfolgt unter der Bildung eines Ringes. Im Fall des längerketigen Alkohols kann sich ein Ring leichter ausbilden, weil die Ringspannung dann deutlich geringer ist.

#### 3.3.2. Reaktion von Rhodiumclustern mit Distickstoffmonoxid

In der Literatur ist an vielen Beispielen gezeigt worden, dass Distickstoffmonoxid in der Lage ist, Cluster zu oxidieren. Unter anderem werden Platincluster unter Abspaltung von einem Stickstoffmolekül oxidiert. Diese Reaktion ist stark cluster- und ladungsabhängig [72]. Darauf aufbauend konnte die Übertragung des Sauerstoffatoms auf ein Kohlenmonoxid durch Platin-Cluster gezeigt werden [73]. Distickstoffmonoxid ist demnach zur gezielten Oxidierung der Cluster von Interesse, um diese als Ausgangspunkt für katalytische Kreisprozesse zu verwenden. Reaktionen von  $N_2O$  auf Rhodiumoberflächen (Rh(110), polykristallin) zeigten, dass es zu einer Spaltung unter Bildung von gasförmigem Stickstoff und der Adsorption von Sauerstoff auf die Oberfläche in einem weiten Temperaturbereich kommt [90][91]. Harding et. al. untersuchten bereits Rhodiumcluster mit Distickstoffmonoxid [86]. Der Cluster adsorbierte konsekutiv Sauerstoff unter Stickstoffabspaltung. Kationen zeigten eine starke clustergrößenabhängige Reaktivität. Bei Cluster-Anionen war dieses Verhalten weniger ausgeprägt. Die Reaktion verlief für verschiedene Cluster nach einer pseudo-ersten Ordnung. Für spezielle Größen konnte von verschiedenen Isomeren ausgegangen werden, die sich durch einen biexponentiellen Abfall der Ionenintensitäten beschreiben ließen.

Die hier untersuchte Reaktion von Rhodiumclustern mit Distickstoffmonoxid (Air Liquide, 2.5) fand bei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken statt. Als einziges Reaktionsprodukt zeigt sich die Anlagerung von Sauerstoff an den Cluster.



#### Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid

Für verschiedene Clusterverteilungen wurden exemplarisch verschiedene Reaktionsgasdrücke,  $1 \times 10^{-9}$  mbar,  $5 \times 10^{-9}$  mbar und  $1 \times 10^{-8}$  mbar gemessen. Unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff kommt es zur einfachen Oxidation des Clusters, nach (3.63). In folgenden Schritten können weitere Sauerstoffatome übertragen werden. Die relative Geschwindigkeits-



konstante erhält man durch Anpassen einer Reaktion pseudo-erster Ordnung an die normierten Ionenintensitäten. Für diese Reaktion hängt  $k_{\text{rel}}$  leicht von der Clustergröße ab. Die Druckabhängigkeit bestätigt, dass mit steigendem Reaktionsgasdruck die relativen Geschwindigkeitskonstanten zunehmen. Für Rhodiumcluster-Kationen mit einem und zwei Atomen konnte

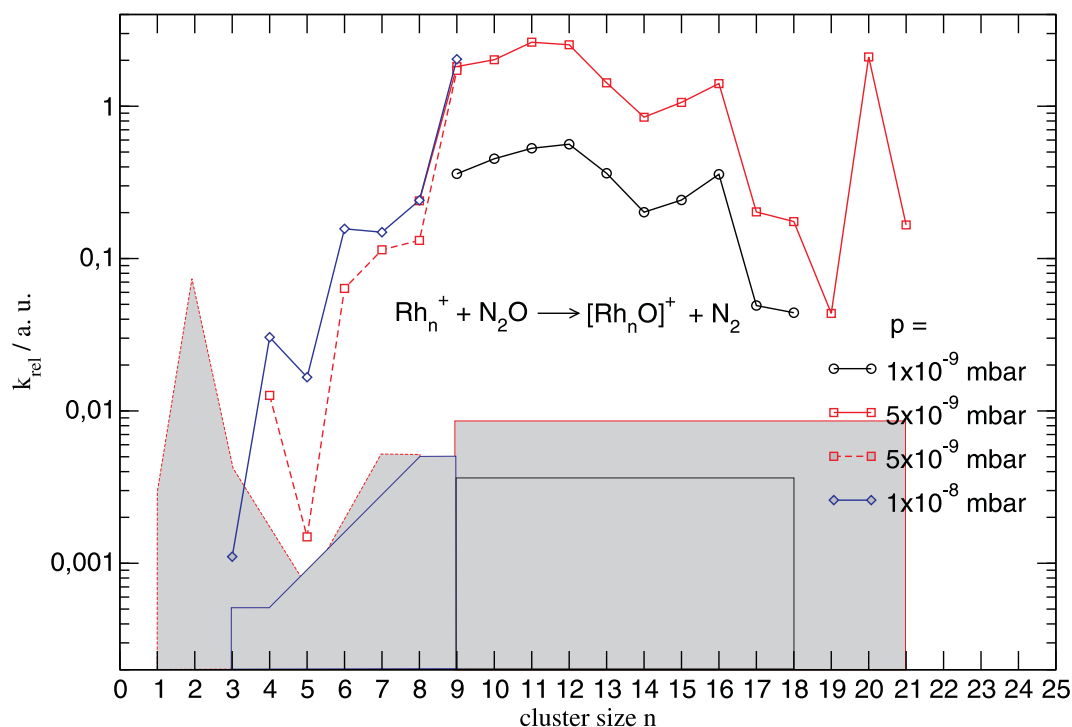


Abbildung 3.26.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit  $\text{N}_2\text{O}$  bei verschiedenen Reaktionsgasdrücken. Der graue Bereich gibt die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$  an.

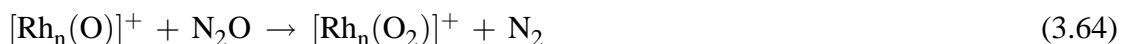
keine Reaktivität beobachtet werden. Das Rhodiumdimer lässt sich nur mit einer schwachen Intensität verglichen mit dem Monomer bilden. Aufgrund dieser unterschiedlichen Ionenintensitäten wurde in diesem Bereich die Obergrenze für die relative Geschwindigkeitskonstante für jede Clustergröße bestimmt. Es zeigt sich ein Anstieg der Reaktivität von kleinen ( $n = 3$ ) zu größeren Clustern ( $n = 9$ ). Die relative Geschwindigkeitskonstante bleibt im mittleren Größenbereich ( $n = 9$ – $18$ ) annähernd konstant und fällt leicht ab bis hin zu  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 19$ . Der clustergrößenabhängige Verlauf der relativen Geschwindigkeitskonstanten kann in der Druckabhängigkeit reproduziert werden. In Tabelle 3.14 ist zusätzlich  $k_{\text{rel}}$  für den zweiten Reaktionsschritt, die Adsorption eines zweiten Sauerstoffatoms an den Cluster unter Abspaltung

### 3. Ergebnisse

p / mbar n	$\text{Rh}_n^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rh}_n(\text{O})]^+ + \text{N}_2$			$[\text{Rh}_n(\text{O})]^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rh}_n(\text{O}_2)]^+ + \text{N}_2$		
	$1 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{-8}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{-8}$ $k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
3			0,001			
4		0,013	0,03			0,038
5		0,001	0,017			0,297
6		0,064	0,157		0,093	0,262
7		0,114	0,149		0,312	0,409
8		0,132	0,241		0,216	0,345
8		0,239			0,241	
9	0,36	1,717	2,035	0,124	0,34	0,787
9		1,819			0,391	
10	0,452	2,018		0,009	0,038	
11	0,529	2,631		0,184	0,573	
12	0,563	2,530		0,005	0,036	
13	0,363	1,424			0,053	
14	0,202	0,847		0,212	0,588	
15	0,242	1,059		0,151	0,53	
16	0,357	1,408		0,062	0,19	
17	0,049	0,202		0,062	0,195	
18	0,044	0,175			0,1	
19		0,044			0,193	
20		2,106			0,271	
21		0,166			0,033	

Tabelle 3.14.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid für den ersten und zweiten Reaktionsschritt.

von  $\text{N}_2$ , aufgeführt.



Speziell bei  $\text{Rh}_{12}^+$  zeigt sich kein monoexponentieller Abfall der Ionenintensität. Für die Auswertung geht man von einem Isomerengemisch aus. Hier wird es anhand eines reaktiven und eines unreaktiven Isomers gefittet. (Es ist natürlich nicht auszuschließen, dass das zweite Isomer nur weniger reaktiv ist, als das andere.) Die angegebene relative Geschwindigkeitskonstante bezieht sich auf das reaktive Isomer. Der biexponentielle Verlauf der Ionenintensitäten ist durch die Reaktionszeit von 10 s zum Teil schwer zu erkennen. So kann das Auftreten

von zwei Isomeren unterschiedlicher Reaktivität bei  $\text{Rh}_{11}^+$  und  $\text{Rh}_8^-$ , das von Harding et al. [86] beobachtet wurde, nicht deutlich zu sehen sein.

### Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid

Für verschiedene Clusterverteilungen wurden bei zwei unterschiedlichen Reaktionsgasdrücken,  $1 \times 10^{-9}$  mbar und  $5 \times 10^{-9}$  mbar, gemessen. Unter Abspaltung von je einem Molekül Stickstoff kommt es zum Transfer von einem Sauerstoffatom auf den Cluster, analog zu (3.63) und (3.64). Die relative Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion ist im Bereich des Fehlers fast konstant. Eine deutliche Ausnahme stellt  $\text{Rh}_n^-$  mit  $n = 19$  dar. Die relative Geschwindigkeitskonstante fällt um über eine Größenordnung ab. Rhodiumcluster-Anionen mit acht bzw. neun Atomen zeigen auch eine leicht geringere Reaktivität. Die Erhöhung des Reaktionsgasdrucks führt, wie zu erwarten zu einem Anstieg der relativen Geschwindigkeitskonstanten. In Tabelle 3.15 ist zusätzlich  $k_{\text{rel}}$  des zweiten Reaktionsschrittes aufgelistet.

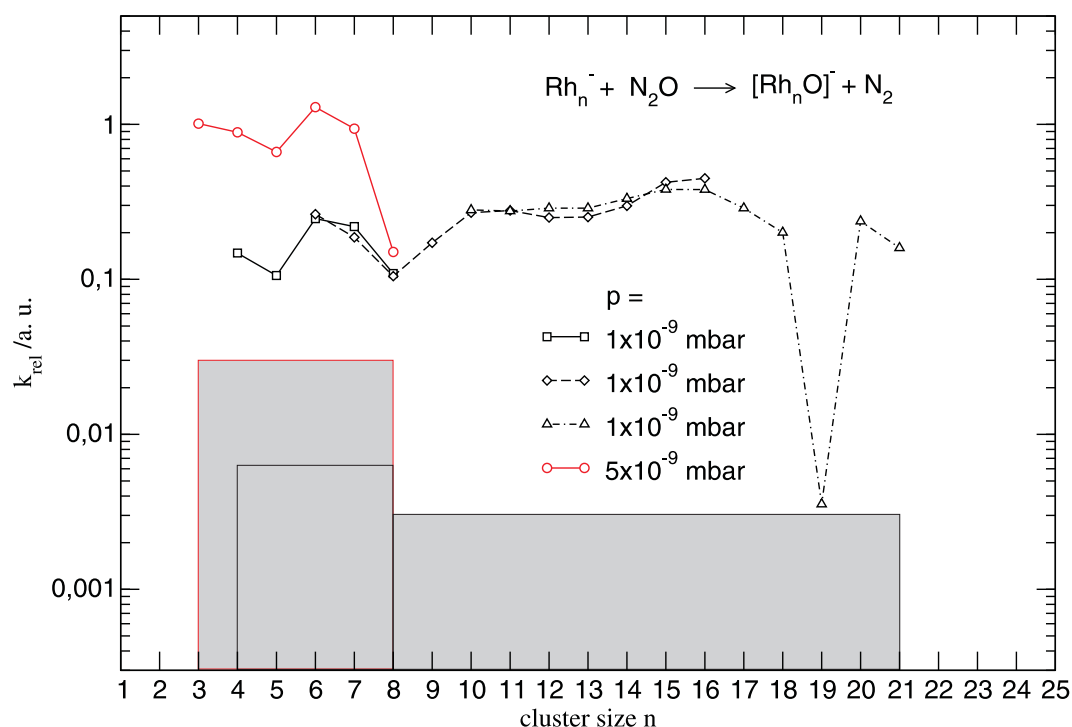


Abbildung 3.27.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit  $\text{N}_2\text{O}$  bei verschiedenen Reaktionsgasdrücken. Der graue Bereich gibt die Obergrenze von  $k_{\text{rel}}$  für die einzelnen Messreihen an.

p / mbar n	$\text{Rh}_n^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rh}_n(\text{O})]^- + \text{N}_2$		$[\text{Rh}_n(\text{O})]^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rh}_n(\text{O}_2)]^- + \text{N}_2$	
	$1 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^{-9}$ $k_{\text{rel}} \text{ s}^{-1}$
3		1,011		1,946
4	0,148	0,888	0,23	1,019
5	0,106	0,664	0,137	0,576
6	0,246	1,29	60,201	0,916
6	0,263		0,276	
7	0,219	0,938	0,17	0,59
7	0,187		0,219	
8	0,109	0,15	0,136	
8	0,105		0,206	
9	0,172		0,104	
10	0,269		0,134	
10	0,281		0,136	
11	0,278		0,194	
11	0,276		0,221	
12	0,25		0,09	
12	0,288		0,14	
13	0,252		0,105	
13	0,288		0,14	
14	0,298		0,101	
14	0,332		0,189	
15	0,423		0,18	
15	0,38		0,192	
16	0,449		0,176	
16	0,38		0,188	
17	0,288		0,213	
18	0,201		0,146	
19	0,004		0,062	
20	0,237		0,112	
21	0,16		0,099	

Tabelle 3.15.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid für den ersten und zweiten Reaktionsschritt.

Die Ergebnisse reproduzieren den von Harding et.al. veröffentlichten Trend der Reaktivität [86]. Es wurde ebenfalls keine starken Fluktuationen der relativen Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Die lokalen Minima für  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n = 19$  und  $5$  konnten beobachtet werden.

### Vergleich der Reaktivität von Rhodiumclustern mit Distickstoffmonoxid

Wie in 2.1.4 beschrieben kann man aus den druckabhängigen relativen Geschwindigkeitskonstanten über die Gerätekonstante und die Nachweisempfindlichkeit die absolute Geschwindigkeitskonstante berechnen. Dies ermöglicht einen qualitativen Vergleich mit den literaturbekannten Daten.

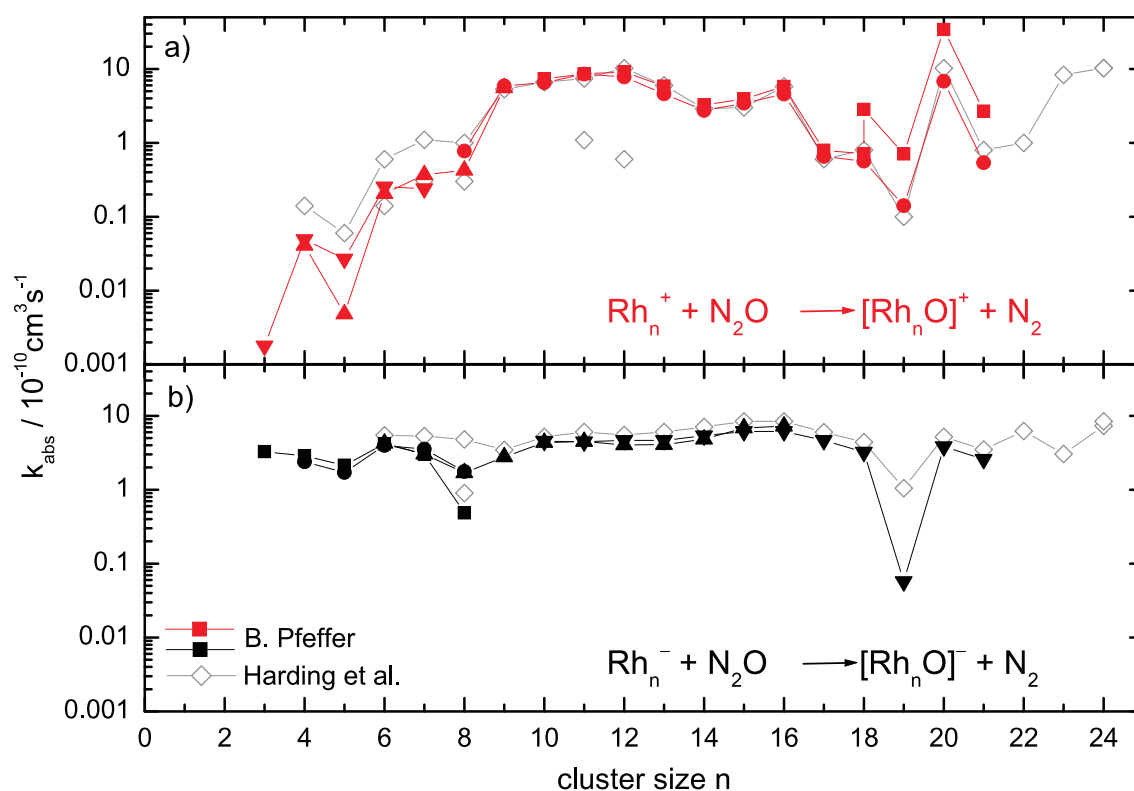


Abbildung 3.28.: Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumclustern mit Distickstoffmonoxid. Zusätzlich sind die von Harding et al. veröffentlichten  $k_{\text{abs}}$  für Kationen a) und Anionen b) aufgetragen [86].

In Abbildung 3.28 ist für die Rhodiumcluster-Anionen eine sehr gute Übereinstimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die druckabhängigen Messungen ersichtlich. Für die Kationen zeigen sich im Bereich der großen Cluster ( $n = 19-21$ ) leichte Abweichungen

der absoluten Geschwindigkeitskonstanten. Im Vergleich zu den veröffentlichten absoluten Geschwindigkeitskonstanten von Harding et al. sind die hier ermittelten Werte in der gleichen Größenordnung und reproduzieren den Reaktivitätstrend. Die Ausnahme  $\text{Rh}_{19}^-$  ist deutlich unreaktiver.

Die geringe Reaktivität der kleinen Rhodiumcluster-Kationen lässt sich durch den Bindungsmechanismus erklären. Das  $\text{N}_2\text{O}$  Molekül ist länger als die größte Dimension der kleinen unreaktiven Cluster. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Dissoziation eine vorherige Bindung des Sauerstoff- und des Stickstoffatoms an den Cluster benötigt. Dies wäre für kleine Cluster nicht ohne eine extreme Durchbiegung des  $\text{N}_2\text{O}$  Moleküls möglich. Also tritt die Reaktion erst ab einer bestimmten Clustergröße, hier  $n = 3$  auf. [86]

Harding et al. beobachtete bei  $\text{Rh}_{11}^+$ ,  $\text{Rh}_{12}^+$  und  $\text{Rh}_8^-$  einen biexponentiellen Abfall der Ionenintensität. Dies lässt sich durch zwei Isomere der Cluster erklären, die eine deutlich unterschiedliche Reaktivität besitzen. Durch die Thermalisierung mit Argon ließ sich der Anteil der verschiedenen Isomere zueinander verändern. Harding untersuchte längere Reaktionszeiten (60 s). In der hier durchgeführten Messung mit maximal 10 s Reaktionszeit war es daher schwerer, die Einstellung einer konstanten Ionenintensität zu beobachten. Für  $\text{Rh}_{12}^+$  konnte das Auftreten von Reaktionsisomere auch in dieser Messung gezeigt werden. Durch die höhere Ungenauigkeit bei langen Reaktionszeiten kann die Abnahme zu einer konstanten Ionenintensität in den anderen Fällen nicht eindeutig festgestellt werden. Bei größeren Clustern kann das Vorliegen eines zweiten Isomerfs nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Es bietet sich der Vergleich mit Cobalt, ein Übergangsmetall der gleichen Gruppe im Periodensystem, an. Der untersuchte Bereich von  $\text{Co}_n^{+/-}$   $n = 9-22$  zeigt keine besonderen Ausnahmen in der Reaktivität. Die absolute Geschwindigkeitskonstante ist für Rhodium und Cobalt in der gleichen Größenordnung. Der Trend der Reaktivität ist innerhalb der Gruppe vergleichbar. Spezielle Ausnahmen, das Auftreten von Isomeren und eine verringerte Reaktivität für  $\text{Rh}_{19}^{+/-}$ , ist nur bei Rhodium zu beobachten. Platin (10. Gruppe des Periodensystems) zeigt eine deutlich stärkere Größenabhängigkeit in der Reaktivität für Cluster-Kationen und -Anionen

[72]. Insgesamt ist die absolute Geschwindigkeitskonstante des Platins mit  $\text{N}_2\text{O}$  um fast eine Größenordnung größer als die des Rhodiums.

## 3.4. Erste Reaktivitätsstudien mit Nickelclustern

Nickel wird für katalytische Anwendungen in vielen technischen Prozessen eingesetzt. Beispielfhaft seien die unter dem Namen Reppe-Reaktionen bekannten Umsetzungen genannt. Durch Carbonylierung von Olefinen mit CO und nukleophilen Partnern ergeben sich Carbonsäuren und Derivate. Die hierbei verwendeten Katalysatoren sind Metallcarbonyle von Ni, Co, Fe, Rh, Ru oder Pd. In der Hydrocarboxylierung nach Reppe, d. h. der Umsetzung von Ethylen mit CO und H<sub>2</sub>O zu Propionsäure, wird bevorzugt Nickeltetracarbonyl, dass sich im Reaktionsprozess aus den katalytischen Komponenten bilden kann, eingesetzt [54]. Im *steam reforming* Prozess läuft die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu einer Mischung aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methanol ab. Dabei stellt Nickel oft die aktive katalytische Komponente dar [92].

Vom Standpunkt der massenspektrometrischen Analytik aus gesehen hat Nickel einen Nachteil. Es ist, anders als Cobalt, Rhodium und Niob, nicht monoisotopisch, sondern besitzt fünf verschiedene Isotope. Daraus resultieren für die hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen einige Schwierigkeiten. Da sich die Intensität des Clusters auf verschiedene Isotope verteilt, muss man im Vergleich zu monoisotopischen Metallen mit einem deutlich schlechteren Signal/Rauschen Verhältnis arbeiten. Die Zuordnung von Reaktionsprodukten ist durch Überlagerung der Isotopenverteilung des Nickels erschwert, ja manchmal sogar unmöglich. Dadurch kann nur die Abnahme des Mutterpeaks quantitativ gemessen und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Um die Isotopenverteilung eines Nickelclusters

Isotope	Masse	natürliche, relative Häufigkeit
<sup>58</sup> Ni	57,935348	100
<sup>60</sup> Ni	59,930791	38,5198
<sup>61</sup> Ni	60,931060	1,6744
<sup>62</sup> Ni	61,928349	5,3388
<sup>64</sup> Ni	63,927970	1,3596

Tabelle 3.16.: Isotopenverteilung des Nickels [93].

nach (3.65) zu berechnen, benötigt man die Intensitätsverteilung für n Atome mit den Isotopen



$^x\text{Ni}$  wobei  $i_{x\text{Ni}}$  die natürliche Isotopenhäufigkeit ist.

$$(i_{58\text{Ni}} + i_{60\text{Ni}} + i_{61\text{Ni}} + i_{62\text{Ni}} + i_{64\text{Ni}})^n \quad (3.65)$$

Man sortiert die berechneten Intensitäten der verschiedenen Isotopenkombinationen nach den Massenkombinationen und erhält dadurch das Isotopenmuster. Durch die Messsoftware XMASS können die Isotopenverteilungen simuliert werden. Für die folgenden ersten Reaktivitätsstudien werden aufgrund der Isotopenverteilungen nur kleine Cluster  $\text{Ni}_n^+$  mit höchstens  $n = 8$  untersucht.

Yadva et al. [94] berechneten mögliche Geometrien für  $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 3-8$ . Sie verwendeten das ab initio Paket ADF (*Amsterdam Density Functional*) und wählten einen Tripel- $\zeta$ -Basissatz. Die Grundzustandsgeometrie des Trimers entspricht einem gleichseitigen Dreieck. Das Tetramer liegt nicht planar sondern als Tetraeder vor.  $\text{Ni}_5^+$  bildet eine trigonale Bipyramide und  $\text{Ni}_6^+$  einen Oktaeder. Mit einem oder zwei weiteren Atomen wird der Oktaeder einfach bzw. zweifach überkappt.

### 3.4.1. Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid

Bereits 1981 zeigten Kappes et al. [95] einen katalytischen Oxidationszyklus mit Übergangsmetall-Kationen und deren Oxiden. Auf ein Eisenmonomer-Kation wurde durch die Reaktion mit Distickstoffmonoxid unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls ein Sauerstoffatom übertragen. Dieses gebildete Eisenoxid konnte den Sauerstoff auf ein Kohlenmonoxid übertragen. Es bildete sich Kohlendioxid unter Rückgewinnung des reinen Eisenmonomer-Kations. Die Nettoreaktion stellt also die Übertragung eines Sauerstoffatoms von  $\text{N}_2\text{O}$  auf  $\text{CO}$  dar. Für andere Metallkationen ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Zr}^+$ ,  $\text{V}^+$ ,  $\text{Nb}^+$  und  $\text{Cr}^+$ ) konnte nur die Oxidation, aber kein katalytischer Zyklus beobachtet werden. Eine neuere Untersuchung an Übergangsmetallmonomer-Kationen zeigte die katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ) mit

Kohlenmonoxid. Hierbei kam es zur Oxidation des Übergangsmetallmonomers unter Reduktion des Stickstoffoxids. Das gebildete Oxid konnte nun unter Reduktion ein CO oxidieren [96]. Auch für größere Systeme, Übergangsmetallcluster, konnten erste katalytische Prozesse gezeigt werden. Platincluster-Kationen und -Anionen ( $\text{Pt}_n^{+/-}$  mit  $n = 1-24$ ) konnten bei der Reaktion mit Distickstoffmonoxid sequentiell Sauerstoff, unter Abspaltung von molekularem Stickstoff, addieren [72]. Darauf aufbauend zeigte Balaj et al. [73] die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid mit Distickstoffmonoxid an Platinclustern. Für Cluster  $\text{Pt}_n^+$  mit  $n = 6-8$  wurde ein voller katalytischer Zyklus beobachtet.

In dieser Arbeit werden erste Untersuchungen zu kleinen Nickelcluster-Kationen ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 1-6$ ) vorgestellt. Bei der Umsetzung mit Distickstoffmonoxid soll gezeigt werden, ob es zu dessen Reduktion unter Bildung eines Clusteroxides kommt. Des Weiteren ist die Reaktivität mit Kohlenmonoxid von Interesse. Dieser Reaktand stellt ein einfaches System dar, das in der Literatur neben der Adsorption keine weiteren Produkte mit anderen späten Übergangsmetallcluster-Kationen zeigte [52]. Nach Kenntnis dieser Reaktion liegt es nahe, eine Umsetzung mit beiden Gasen zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, ob es möglich ist, CO zu oxidieren.

#### Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid, als kleines Molekül, eignet sich besonders, um systematisch den Einfluss von Metall, Clustergröße und Ladung auf die Reaktivität zu untersuchen. Aus diesem Grund gibt es bereits mehrere intensive Untersuchungen von Metallclustern der fünften (V, Nb, Ta) [52][53] und neunten Gruppe (Co, Rh, Ir) [52] mit Kohlenmonoxid. Dabei zeigte sich für kleine Cluster-Kationen mit  $n \leq 4$  unter den experimentellen Bedingungen keine Reaktion. Nach einem starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten ist sie ab  $n = 10$  auf einem konstanten Niveau, das in etwa der Stoßrate entspricht [52]. Die Gruppe von Wöste [97] hat bereits Nickelcluster-Kationen mit Kohlenmonoxid an einem anderen experimentellen Aufbau untersucht. Die Erzeugung der Cluster erfolgte dort mit einer *Sputter*-Quelle, worauf eine Abkühlung durch Helium-Stoßgas erfolgte. Nach der Selektion durch einen Quadrupol findet die Reaktion in einem weiteren Quadrupol statt, in dem sich mit CO versetztes Heliumpuffer-

gas befindet. Es zeigte sich für die untersuchten Cluster ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 4-7$ ) die konsekutive Anlagerung von Kohlenmonoxid. Zusätzlich reagierten einige, scheinbar besondere Cluster ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 4-6$ ) unter der Bildung von Cluster-Carbid-Carbonylen.

Die Umsetzung von Nickelcluster-Kationen mit Kohlenmonoxid (Messer, 4.6) fand bei Reaktionsgasdrücken von  $2 \times 10^{-8}$  mbar und  $1 \times 10^{-8}$  mbar statt. In die Auswertung gingen die normierten Ionenintensitäten ein und es erfolgte die Anpassung an eine Reaktion pseudo-erster Ordnung.

Die Messung von kleinen Nickelcluster-Kationen ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n < 4$ ) zeigte nach bis zu 17 s keine primären Anlagerungsprodukte, so dass hier eine Obergrenze für die relativen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurde. Diese Obergrenze bei dem Reaktionsgasdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar ist für  $\text{Rh}_n^+$ :  $0,0014 \text{ s}^{-1}$  für  $n = 1$ ;  $0,003 \text{ s}^{-1}$  für  $n = 2$ ;  $0,0163 \text{ s}^{-1}$  für  $n = 3$ . Größere Cluster ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n > 3$ ) reagieren unter Anlagerung von CO.



Am gezeigten Massenspektrum (Abbildung 3.29) kann man die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen mit den simulierten Isotopenverteilungen der Cluster sehen. Nach 6 s Reaktionszeit zeigt sich bereits deutlich das Produkt. Bereits aus dem Massenspektrum ist ersichtlich, dass  $\text{Ni}_6^+$  schneller als  $\text{Ni}_5^+$  reagiert. Die verschiedenen Produkte dieser Umsetzung sind eindeutig zuzuordnen. Daher erfolgte die Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten für die jeweils intensivsten drei Isotope der Clusterisotopenverteilung für den ersten Reaktionsschritt. Zwei verschiedene Messreihen mit teilweise überlagernden Clustergrößenverteilungen bei gleichem Reaktionsgasdruck wurden ausgewertet. Bei der Angabe der Isotopenzusammensetzung in Tabelle 3.17 wird nur die Möglichkeit aus den zwei häufigsten Isotopen ( $^{58}\text{Ni}$  und  $^{60}\text{Ni}$ ) aufgelistet. Die Ergebnisse der zwei Messreihen variieren leicht. Der Mittelwert und die Standardabweichung ist aus allen bestimmten  $k_{\text{rel}}$  für jede Clustergröße errechnet. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten zeigen einen Anstieg mit steigender Anzahl an Metallatomen. Eine Ausnahme ist  $\text{Ni}_5^+$ , die Reaktivität besitzt hier ein Minimum.

### 3. Ergebnisse

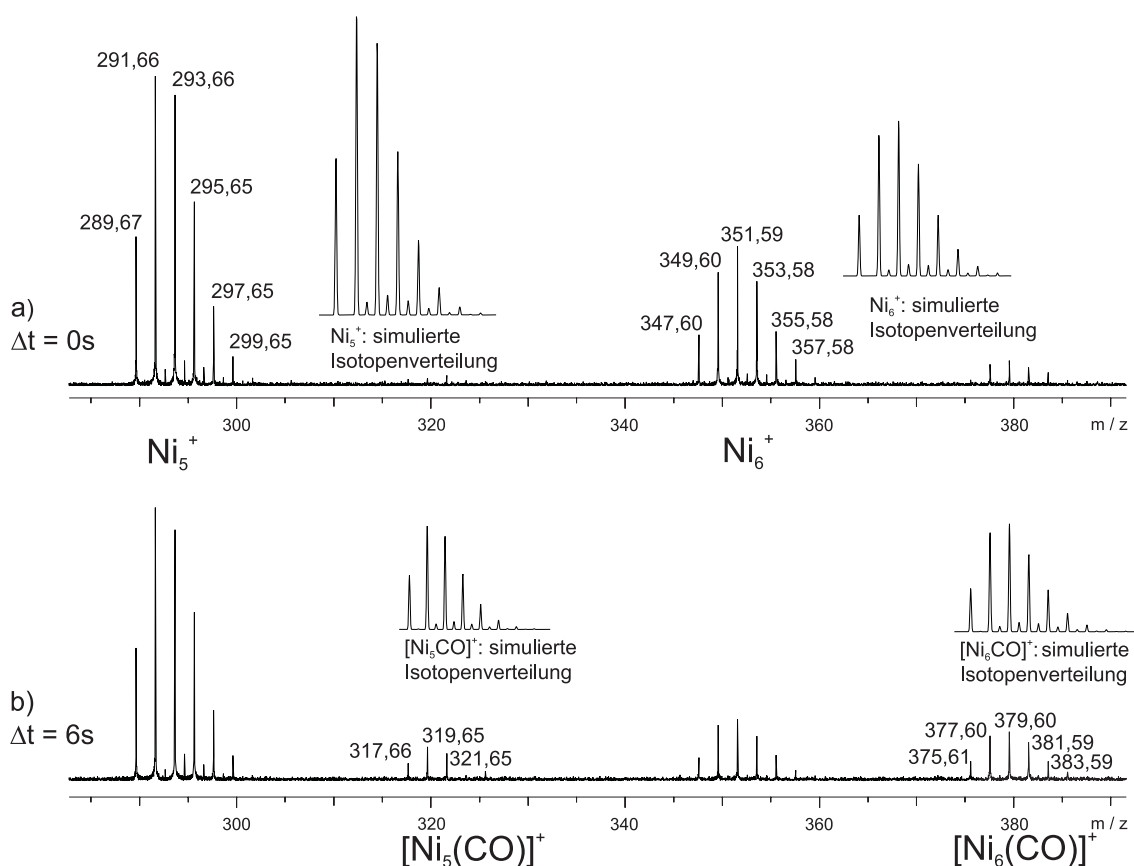


Abbildung 3.29.: Massenspektren von  $\text{Ni}_5^+$  und  $\text{Ni}_6^+$  mit CO bei einem Reaktionsgasdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Die Reaktionszeit beträgt in a) 0 s und in b) 6 s. Die simulierten Isotopenverteilungen der Cluster und Produkte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Zur möglichen Erklärung der Reaktivität muss man den Reaktionsverlauf genauer betrachten. Beim Stoß des Clusters mit Kohlenmonoxid kann sich ein Komplex bilden, der sich als Adsorbat stabilisiert oder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Falls der Kollisionskomplex stabilisiert werden kann, zeigt sich das Adsorptionsprodukt. Im hier vorgestellten Experiment war dies offensichtlich für kleine Nickelcluster-Kationen ( $n < 4$ ) nicht möglich, es zeigten sich keine Produkte. Im Produktcluster verteilt sich die freiwerdende Adsorptionsenthalpie auf alle Vibrationsfreiheitsgrade, was zu einer signifikanten Temperaturerhöhung führt. Mit wachsender Clustergröße steigt die Wärmekapazität des Clusters. Bei gleicher freiwerdender Adsorptionsenthalpie führt dies mithin zu höheren Temperaturen bei kleineren Clustern. Mit zunehmender Clustergröße steigt die Größe des Wärmebades an und die Adsorptionsrate sollte bis auf

		$\text{Ni}_n^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{Ni}_n(\text{CO})]^+$		
	Isotop	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$\overline{k_{\text{rel}}} / \text{s}^{-1}$
$\text{Ni}_4^+$	$^{58}\text{Ni}_4$	0,022		$0,022 \pm 0,003$
	$^{58}\text{Ni}_3 \text{ } ^{60}\text{Ni}$	0,024		
	$^{58}\text{Ni}_2 \text{ } ^{60}\text{Ni}_2$	0,019		
$\text{Ni}_5^+$	$^{58}\text{Ni}_5$	0,009		$0,011 \pm 0,003$
	$^{58}\text{Ni}_4 \text{ } ^{60}\text{Ni}_1$	0,015		
	$^{58}\text{Ni}_3 \text{ } ^{60}\text{Ni}_2$	0,009		
$\text{Ni}_6^+$	$^{58}\text{Ni}_5 \text{ } ^{60}\text{Ni}$	0,055	0,051	$0,055 \pm 0,003$
	$^{58}\text{Ni}_4 \text{ } ^{60}\text{Ni}_2$	0,057	0,051	
	$^{58}\text{Ni}_3 \text{ } ^{60}\text{Ni}_3$	0,059	0,054	
$\text{Ni}_7^+$	$^{58}\text{Ni}_6 \text{ } ^{60}\text{Ni}$	0,114	0,084	$0,099 \pm 0,016$
	$^{58}\text{Ni}_5 \text{ } ^{60}\text{Ni}_2$	0,114	0,081	
	$^{58}\text{Ni}_4 \text{ } ^{60}\text{Ni}_3$	0,114	0,088	
$\text{Ni}_8^+$	$^{58}\text{Ni}_7 \text{ } ^{60}\text{Ni}$		0,079	$0,082 \pm 0,006$
	$^{58}\text{Ni}_6 \text{ } ^{60}\text{Ni}_2$		0,078	
	$^{58}\text{Ni}_5 \text{ } ^{60}\text{Ni}_3$		0,088	

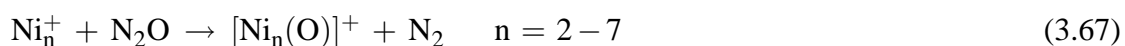
Tabelle 3.17.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Nickelcluster-Kationen (jeweils für die drei intensivsten Isotope) bei einem Druck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar.  $\overline{k_{\text{rel}}}$  ist der Mittelwert aus allen ermittelten  $k_{\text{rel}}$  für die einzelnen Isotopenverteilungen einer Clustergröße.

100 % der Stoßrate ansteigen können, was die experimentellen Ergebnisse erklärt. Es stellt sich allerdings die Frage, ob es sich um eine molekulare Adsorption handelt oder ob es zu einer Aktivierung des CO mit dissoziativer Carbido- und Oxidbildung kommt. Dies kann anhand der Massenspektren nicht geklärt werden, aber wahrscheinlich durch IR-Untersuchungen. Der allgemeine Trend, dass späte Übergangsmetalle zur molekularen Adsorption neigen, legt die Vermutung nahe, dass CO an Nickel intakt adsorbiert wird [12]. Es gibt vergleichbare Trends in den bekannten Untersuchungen von Kohlenmonoxid mit anderen Übergangsmetallclustern. Verschiedene kleine Metallcluster-Kationen waren unreaktiv gegenüber CO. Sowohl Übergangsmetalle der fünften und neunten Gruppe des Periodensystems zeigten erst eine Reaktion mit CO ab einem Clustergrößenbereich von  $n = 2-4$  [52][53]. Die in der Gruppe von Wüste beobachtete Carbido- und Oxidbildung konnte in den hier vorgestellten Untersuchungen nicht verifiziert werden [97], sie könnte auf Kohlenwasserstoffverunreinigungen zurückzuführen sein.

#### Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid

Oberflächenexperimente an Nickel (Ni(110) und Ni(100)) mit Distickstoffmonoxid zeigten dessen Zersetzung unter Bildung von gasförmigen molekularen Stickstoff und adsorbiertem Oxid [98]. Nickelcluster-Anionen reagierten in einer *flow tube* Apparatur mit N<sub>2</sub>O unter Addition von Sauerstoff [99]. Hier soll geprüft werden, ob Nickelclusteroxide auch mit der Kombination Laserverdampfungsquelle und FT-ICR-MS experimentell zugänglich gemacht werden können.

Nickelcluster-Kationen, Ni<sub>n</sub><sup>+</sup> mit n = 1–7, wurden mit Distickstoffmonoxid (Air Liquide, 2.5) bei einem Reaktionsgasdruck von 5x10<sup>-9</sup> mbar umgesetzt. Das Nickelmonomer-Kation zeigt unter den gegebenen Bedingungen keine Reaktion. Hohe Oxidintensitäten stammen von bereits in der Quelle durch Spuren von Wasser gebildeten Oxiden. N<sub>2</sub>O Stöße in der ICR Speicherzelle führen dagegen zu keiner Zunahme der Intensität des NiO<sup>+</sup> Signals. Anderes wird für die Dimere und Trimere beobachtet: die Intensität der zugehörigen Oxide wächst mit der Zeit an. Das bedeutet eine Reaktion mit N<sub>2</sub>O unter Abspaltung von molekularem Stickstoff unter gleichzeitigem Sauerstofftransfer. Eine Bestimmung von relativen Geschwindigkeitskonstanten via Fit war möglich. Die normierten Isotopenintensitäten wurden anhand einer pseudo-ersten Reaktionsordnung gefittet. In diesem Fall konnten den einzelnen Isotopen die entsprechenden Produktisotope eindeutig zugeordnet werden. Daraus ergeben sich Werte von k<sub>rel</sub> für die zwei intensivsten Isotope der Verteilung. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten sind wie zu erwarten für die untersuchten zwei Isotope reproduzierbar gleich. Die Reaktivität des Trimers ist etwas größer als die des Dimers.



Die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid war eine begrenzte Messreihe, eine qualitative Vorarbeit. Anders als bei den sonstigen Messreihen, wurde hier bewusst im “beschleunigten Verfahren” vorgegangen. Das heißt im besonderen, dass der eigene Aufwand zur Säuberung der Gaszuleitung reduziert wurde, um Zeit zu sparen. Dabei wurde bewusst in Kauf genommen, dass gegebenenfalls Spuren ubiquitärer Umgebungsspezies in den Messungen zu zusätzli-

chen Produkten führen können. Dies ist mit Distickstoffmonoxid zumindest in einer Messreihe der Fall. Dadurch ist der Erkenntnisgewinn der Messung jedoch nicht geschmälert. Qualitativ wurde beobachtet, dass keine Anlagerungsprodukte von Distickstoffmonoxid auftraten. Jedoch ist die Oxidbildung zu sehen. Dies bedeutet, dass eine Reaktion mit  $N_2O$  unter Abspaltung von molekularem Stickstoff unter Transfer eines Sauerstoffatoms stattgefunden hat. Es konnte trotz schlechter experimenteller Bedingungen gezeigt werden, dass es möglich

$Ni_n^+ + N_2O \rightarrow [Ni_n(O)]^+ + N_2$			
	Isotop	$k_{rel} / s^{-1}$	$\overline{k_{rel}} / s^{-1}$
$Ni_2^+$	$^{58}Ni^{58}Ni$	0,072	$0,075 \pm 0,004$
	$^{58}Ni^{60}Ni$	0,078	
$Ni_3^+$	$^{58}Ni^{58}Ni^{58}Ni$	0,115	$0,113 \pm 0,004$
	$^{58}Ni^{58}Ni^{60}Ni$	0,110	

Tabelle 3.18.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.  $\overline{k_{rel}}$  ist der Mittelwert aus den zwei ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten für jede Clustergröße.

ist Nickelcluster-Kationen mittels  $N_2O$  zu oxidieren. Somit sind kleine Nickeloxidcluster-Kationen (mit Ausnahme des Monomers) prinzipiell zugänglich. Aufbauend auf diese Untersuchung ist es nun interessant weiterzuverfolgen, ob das Oxid auf einen anderen Reaktand übertragen werden kann.

### Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid

Durch die bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es ab einer Clustergröße von  $n > 3$  zur Adsorption von Kohlenmonoxid an  $Ni_n^+$  kommt. Kleine Nickelcluster-Kationen können durch Distickstoffmonoxid oxidiert werden. Die sich anschließende Untersuchung soll prüfen, ob es möglich ist, das Sauerstoffatom von dem oxidierten Cluster auf das CO zu übertragen. Nach einer Abspaltung von Kohlendioxid würde der reine Cluster freigesetzt werden. Dies kann massenspektrometrisch beobachtet werden, da es zu einer Abnahme der

Clusterintensität bis zu einem annähernd konstanten Wert käme. Gleichzeitig würde die Intensität des Clusteroxids auf ein ebenfalls konstantes Niveau ansteigen. Bei der experimentellen Umsetzung müssen einige Probleme bedacht werden. Der Cluster könnte durch weitere konkurrierende Reaktionen mit einem der zugeführten Gase oder Spuren von Verunreinigungen vergiftet werden und dadurch seine katalytischen Eigenschaften verlieren. Verlaufen diese Konkurrenzprozesse zu schnell, kann bei einer ausschließlichen Betrachtung des Massenspektrums die Einstellung eines *steady state* Zustandes nicht mehr erkannt werden. Deswegen ist die Wahl der einzelnen Drücke der beiden verschiedenen Reaktanden ein sehr empfindlicher Parameter. Außerdem hat der eingestellte Enddruck einen weiteren Einfluss. Vor der Messung wird der Druck in der ICR-Zelle zuerst mit einem Reaktionsgas auf einen konstanten Wert eingestellt. Anschließend wird das zweite Gas in einem speziellen Verhältnis zugegeben. Am Ende der Messung kann nach Zudrehen des zweiten Gases überprüft werden, ob der zuerst eingestellte Druck noch vorherrscht. Für diese ersten Experimente wurde ein Verhältnis von CO zu N<sub>2</sub>O von 1:1 und 3:1<sup>1</sup> gewählt. Der endgültige Reaktionsgasdruck lag bei  $2 \times 10^{-9}$  mbar bzw.  $4 \times 10^{-9}$  mbar.

Die erste Untersuchung fand für Ni<sub>2</sub><sup>+</sup> statt. Die Optimierung der Clusterverteilung auf das Dimer ermöglichte ein gutes Signal/Rauschen Verhältnis der Ionenintensitäten. Dadurch sollten lange Reaktionszeiten gewährleistet sein. Der eingelassene Druck von Distickstoffmonoxid betrug für beide Messungen  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Die weitere Zugabe von bis zu  $2 \times 10^{-9}$  mbar bzw.  $4 \times 10^{-9}$  mbar durch Kohlenmonoxid führte zu einem Verhältnis von 1:1 bzw. 3:1 von CO:N<sub>2</sub>O. Obwohl die vorangegangene Reaktion des Nickeldimers mit Kohlenmonoxid keine Produkte zeigte, ist wie in der Literatur beschrieben [60] zu erwarten, dass die Bildung eines Nickelclusteroxids die Reaktivität verändern kann. Im Experiment ist für das Nickeldimer in beiden Fällen nur die sukzessive Oxidbildung zu beobachten. Der zeitlichen Verlauf der absoluten Ionenintensitäten des Clusters zeigt einen kontinuierlichen Abfall. Das Erreichen eines konstanten Intensitätsniveaus des Nickeloxids und -Dimers ist nicht zu erkennen. Dies sollte sich bei einer katalytischen Oxidation des Kohlenmonoxids durch das Clusteroxid bilden. Nach Normieren der Ionenintensitäten und der Anpassung durch eine Reaktionskinetik

---

<sup>1</sup> Anderslautender Eintrag im Laborbuch 1:3 erfolgte versehentlich.



pseudo-erster Ordnung wird der exponentielle Abfall der Dimerintensität nachgewiesen. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidierung des Nickeldimers konnten für die zwei intensivsten Isotope bestimmt werden. Ein Vergleich der relativen Geschwindigkeits-

$\text{Ni}_2^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}_2(\text{O})]^+ + \text{N}_2$				
	$2 \times 10^{-9}$ mbar		$4 \times 10^{-9}$ mbar	
CO:N <sub>2</sub> O	1:1		3:1	
Isotop	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$\overline{k_{\text{rel}}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	$\overline{k_{\text{rel}}} / \text{s}^{-1}$
<sup>58</sup> Ni <sup>58</sup> Ni	0,0121	$0,0106 \pm 0,0021$	0,0078	$0,00785 \pm 0,00007$
<sup>58</sup> Ni <sup>60</sup> Ni	0,0091		0,0079	

Tabelle 3.19.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von  $\text{Ni}_2^+$  durch  $\text{N}_2\text{O}$  in Gegenwart von CO.

konstanten der Voruntersuchung mit  $\text{N}_2\text{O}$  für das Dimer (Tabelle 3.18 und 3.19) ist interessant. Zu beachten ist, dass der Druck des Distickstoffmonoxids sich um den Faktor fünf, bezogen auf die Voruntersuchung, unterscheidet. Gibt man ein zweites Gas, in diesem Falls das sehr unreaktive Kohlenmonoxid zu, zeigt sich ein Abfall von  $k_{\text{rel}}$  um den Faktor sieben. Für den Reaktionsendgasdruck von  $4 \times 10^{-9}$  mbar (Verhältnis CO:N<sub>2</sub>O 3:1) ist die relative Geschwindigkeitskonstante um eine ganze Größenordnung kleiner. Diese Beobachtung muss verifiziert werden, um exakte Schlussfolgerungen zu ziehen. Aber es deutet darauf hin, dass Kohlenmonoxid als Puffergas fungieren kann. Ein noch größerer Überschuss an CO könnte zu einer effektiven Kühlung des Dimers führen. Dies soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Die Untersuchung von  $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 3-6$  fand bei einem Gesamtreaktionsgasdruck von  $4 \times 10^{-9}$  mbar statt. Das Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Distickstoffmonoxid wurde konstant eingestellt. Die zeitliche Änderung der absoluten Intensitäten der Cluster-Kationen und Oxide zeigen keine Einstellung eines *steady state* Zustands. Konstante Ionenintensitäten für  $\text{Ni}_n^+$  und  $[\text{Ni}_n(\text{O})]^+$  stellen sich nicht ein. Zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten müssen die möglichen Produkte, die Oxide und die Adsorption von CO, eindeutig zugeordnet werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da sich die Isotopenverteilung von  $[\text{Ni}_n(\text{CO})]^+$  mit  $[\text{Ni}_n(\text{O}_2)]^+$  überlagert. Für die untersuchten Cluster mit  $n = 3-6$  kann unter den gegebenen

experimentellen Bedingungen auch kein Hinweis auf eine Übertragung des Sauerstoffs auf ein CO gefunden werden.

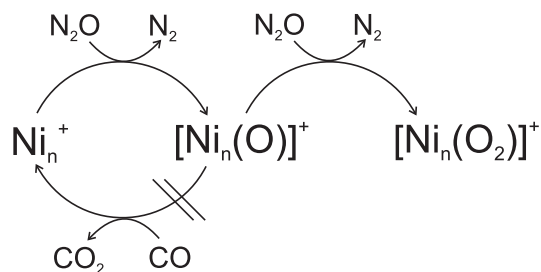


Abbildung 3.30.: Modell der untersuchten nickelclusterkatalysierten Oxidation von CO durch  $N_2O$ . Die Oxidation ist für  $n = 2-7$  beobachtet worden. In dieser Arbeit konnte die Bildung von  $CO_2$  nicht (für  $n = 2-6$ ) gezeigt werden, nur die sukzessive Oxidation.

Diese ersten Untersuchungen mit Nickel sollten an einem einfachen Modell (Oxidation von Kohlenmonoxid) dessen katalytische Eigenschaft testen. Es zeigten sich mehrere Schwierigkeiten, die bei weiteren experimentellen Umsetzung beachtet werden müssen. Besonders das Verhältnis der einzelnen Reaktionsgasdrücke muss stärker variiert werden, um eine Vergiftung zu verhindern. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine gezielte Oxidation der Cluster ( $n = 2-7$ ) möglich ist. Eine CO-Adsorption tritt für  $Ni_3^+$  bis  $Ni_8^+$  auf. Bei einer gemeinsamen Umsetzung konnte bei den gegebenen Drücken jedoch bisher keine Übertragung des Clusteroxids auf ein Kohlenmonoxid beobachtet werden.

#### 3.4.2. Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Methanol und Ethanol

Methanol und Ethanol gehören neben Isopropanol und den Butanolen zu den technisch wichtigsten niederen Alkoholen. Großtechnisch erfolgt die Herstellung von Methanol auf der Basis von Synthesegas. Es dient als  $C_1$ -Basisprodukt und wird unter anderem zu Formaldehyd umgesetzt [54]. Bei der Bildung des Synthesegases durch den *steam reforming* Prozess ist Nickel oft die katalytisch aktive Komponente [92]. Als kleine Alkohole bieten sich Methanol und

Ethanol für erste Reaktivitätsstudien an.

### Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Methanol

Es gibt bereits eingehende Untersuchungen von Vanadium- und Nioboxiden mit Methanol aus der Gruppe von Castleman [100]. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Reaktivität von verschiedenen Faktoren beobachtet, nämlich der Größe, Stöchiometrie, Oxidationsstufe, Struktur und Zusammensetzung. Die beobachteten Produkte entstanden durch Adsorption von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus Methanol und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  aus zwei Methanolkolekülen. Die Reaktivität von Methanol mit einer Vielzahl von Übergangsmetallcluster-oxido-Anionen,  $\text{M}_x\text{O}_y^-$  (u. a.  $\text{M} = \text{Ni}$ ) wurde von Oliveira et al. untersucht [101]. Auch hier sind in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Clusters unterschiedliche Produkte zu beobachten.  $[\text{MO}_2]^-$ ,  $[\text{M}_2\text{O}_3]^-$  und  $[\text{M}_2\text{O}_4]^-$  reagieren unter Eliminierung von wahrscheinlich einem Aldehyd zu  $[\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_2]^-$ .  $[\text{MO}_3]^-$  zeigt keine Produktbildung, während  $[\text{MO}_2]^-$ ,  $[\text{M}_2\text{O}_3]^-$  eine höhere Reaktivität besitzen als  $[\text{M}_2\text{O}_4]^-$ .

Aufgrund der bereits beschriebenen Schwierigkeiten durch die Isotopenverteilung beschränkten sich die Untersuchungen auf kleine Cluster ( $n = 1-4$ ). Reine Cluster-Anionen sind durch ihre hohe Oxophilie schwer zu erzeugen. Die gebildeten Oxide überlagern stark mit den möglichen Produkten. Die Umsetzung von Nickelclustern-Kationen mit Methanol (Merck, 99,9%) lief bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar ab. Die Messung fand mit Reaktionszeiten von bis zu 15 s statt. Die Clusterverteilung zeigt für das Nickelmonomer die höchste Ionenintensität, das Dimer und größere Cluster konnten nur in einer geringeren Intensität dargestellt werden. Aus den normierten Ionenintensitäten ergaben sich die relativen Geschwindigkeitskonstanten durch die Anpassung an eine Reaktion pseudo-erster Ordnung.

$\text{Ni}_1^+$  reagiert unter intakter Anlagerung des Methanols.



Bei der Auswertung war darauf zu achten, dass eine Parallelreaktion unter Abspaltung von mo-

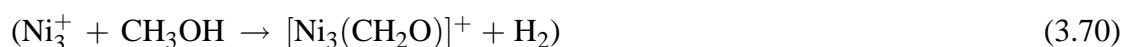
### 3. Ergebnisse

---

lekularem Wasserstoff auszuschließen ist. Diese Produkte würden zum Teil mit der Isotopenverteilung des nach (3.68) gebildeten Komplexes überlagern. Da im Fall des Nickelmonomers das erste Isotop,  $^{58}\text{Ni}$ , die höchste Intensität hat, kann man davon ausgehen, dass ein mögliches Produkt eindeutig identifizierbar wäre. Die Abspaltung von nur einem Wasserstoffatom würde sich nicht mit der Isotopenverteilung überlagern und kann demnach ebenfalls ausgeschlossen werden.

Für  $\text{Ni}_2^+$  kann kein Reaktionsprodukt mit Methanol beobachtet werden. Die vergleichsweise geringe Intensität des Nickeldimers zeigt sich in der ermittelten Obergrenze  $k_{\text{rel}} \leq 0,08 \text{ s}^{-1}$  (bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ ), sie ist größer als für die anderen untersuchten Clustergrößen.

$\text{Ni}_3^+$  reagiert im dominanten Reaktionskanal unter intakter Anlagerung des Methanols.



Ein Vergleich der Verhältnisse der Isotopenintensitäten zwischen Edukt und Produkt zeigt, dass diese nicht übereinstimmen. Dies deutet auf eine Überlagerung mit anderen Produkten hin. Zusätzlich entstehen demnach mögliche weitere Produkte unter partieller Dehydrierung (3.70). Aufgrund der sehr langsam ablaufenden Reaktion können keine quantitative Aussagen gemacht werden. Qualitativ gesehen ist die intakte Adsorption (3.69) der dominante Reaktionskanal. Die bestimmte relative Geschwindigkeitskonstante entspricht der der Gesamtreaktion des Nickeltrimers mit Methanol.

$\text{Ni}_4^+$  reagiert unter intakter Anlagerung mit Methanol.



Dass hier ausschließlich Reaktion (3.71) stattfindet, kann belegt werden. Aus dem Mittelwert der Ionenintensitäten der drei intensivsten Eduktisotope und den beobachteten drei Produkt-

intensitäten wurde das Verhältnis berechnet. Es zeigt sich im Rahmen der Ungenauigkeit der Ionenintensitäten eine gute Übereinstimmung (Verhältnis der Eduktintensitäten 1:1,64:1,07; Verhältnis der Produktintensitäten 1:1,75:1,15). (Dabei ist darauf zu achten, dass man nur Reaktionszeiten wählt, zu denen alle drei Isotope erkennbar sind.)

Die im Folgenden dargestellten relativen Geschwindigkeitskonstanten sind aus der Summe der jeweils höchsten Isotopenintensitäten von Edukt und Produkt ermittelt. Sie sind für die

$\text{Ni}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH}$				
n	→	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	Isotop	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
1	$[\text{Ni}_1(\text{CH}_3\text{OH})]^+$	0.0014	$^{58}\text{Ni}$	0,0010
			$^{60}\text{Ni}$	0,0011
2		$\leq 0.08$		
3	$[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ (und Nebenprodukte)	0.0105		
4	$[\text{Ni}_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$	0.0118	$^{58}\text{Ni}_4$	0,0138
			$^{58}\text{Ni}_3\text{ }^{60}\text{Ni}$	0,0114
			$^{58}\text{Ni}_2\text{ }^{60}\text{Ni}_2$	0,0141

Tabelle 3.20.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Methanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

Reaktion von Nickelclustern mit Methanol von der gleichen Größenordnung. Methanol adsorbiert dominant intakt für  $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 1, 3, 4$ . Dies lässt sich damit erklären, dass nach der Kollision des Methanols mit dem Cluster wahrscheinlich eine Insertion des Metalls bzw. des Clusters in eine Bindung folgt. In den hier untersuchten Fällen kommt es demnach nicht zu einer möglichen Folgereaktion.

Bei einer intakten Adsorption kann man davon ausgehen, dass sich nur ein Wasserstoffatom am Metall befindet. Zwei aktivierte Wasserstoffatome können auf der Clusteroberfläche rekombinieren und würden als ein Molekül  $\text{H}_2$  abdampfen. Dieser Prozess sollte leicht exotherm sein. (Für eine Abschätzung stehen nur die Bindungsenergien von einem Wasserstoffatom an das jeweilige Metallmonomer-Kation zur Verfügung. Diese zeigen, dass die Bindungsenergie an Niob ungefähr 10 kJ/mol größer ist als an Nickel. Dies legt die Vermutung nahe, dass die

### 3. Ergebnisse

---

Wasserstoffabspaltung von Nickel leicht exotherm ist, da sie für Niob annähernd thermoneutral ist.[64]) Möglicherweise ist die Barriere zur weiteren Aktivierung von C-H-Bindungen zu hoch, die Temperatur der Cluster reicht nicht aus, sie zu überwinden. Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie verteilt sich auf die Freiheitsgrade des Clusters. Die Barriere zur weiteren Aktivierung kann möglicherweise nur von heißeren Clustern überschritten werden. In einem hypothetischen Modell für die Adsorption kann man von einer dirigierenden Wirkung durch die *lone pairs* des Sauerstoffs für kleine Cluster-Kationen ausgehen. Diese bewirkt eine Insertion des Metalls in die O-H-Bindung. Eine anschließende Aktivierung von weiteren Bindungen tritt nicht ein, siehe Abbildung 3.31.



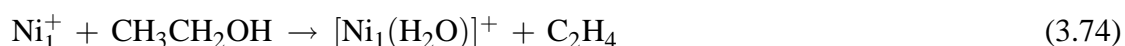
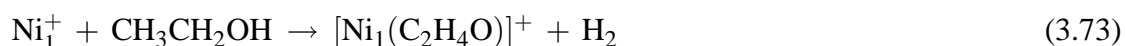
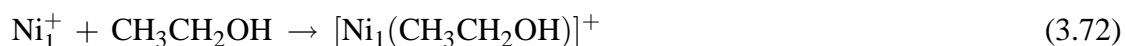
Abbildung 3.31.: Hypothetisches Modell der Adsorption von Methanol an einen Nickelcluster.

Die Gruppe von Kondow [94][102] wies für die Reaktion von Nickelcluster-Kationen ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 3-4$ ) mit Methanol in einer Ionenstrahlapparatur bei einer Kollisionsenergie von weniger als 1 eV drei verschiedene Produkte nach. Die intakte Adsorption wurde von ihr als Chemisorption des Methanols bezeichnet. Zusätzlich kam es zur Abspaltung von Methan unter Bildung eines Clusteroxids und der Bildung eines Carbids. Letztere Reaktion trat nur bei Clustern der Größe sieben und acht auf, die in dieser Arbeit nicht untersucht wurden. Man muss beachten, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen in der Gruppe von Kondow keine gute Auflösung erreichbar war. Partiiell oder vollständig dehydrierte Produkte konnten nicht eindeutig von der intakten Adsorption unterschieden werden. Bei  $\text{Ni}_4^+$  zeigt die Literatur [102] die Bildung eines Oxids unter Abspaltung von Methan. Dieses Produkt bildet sich in dem hier verwendeten experimentellen Aufbau nicht. Dies weist auf eine bessere Thermalisierung der hier erzeugten Cluster hin, unter der Annahme, dass eine Methanabspaltung mehr Energie benötigt als eine Dehydrierung. Durch den linearen experimentellen Aufbau bei Kondow sind hochenergetische Prozesse nicht völlig auszuschließen [94][102].

### Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Ethanol

Aus den bereits beschriebenen Gründen wurden nur kleine Nickelcluster-Kationen ( $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 1-5$ ) ausgewertet. Der Reaktionsgasdruck betrug  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die beobachteten Produkte zeigten eine starke Clustergrößenabhängigkeit.

$\text{Ni}_1^+$  reagiert im ersten Schritt zu vier verschiedenen Produkten. Eindeutig aus der Reaktion mit Ethanol entstehen  $[\text{Ni}_1(\text{CH}_x\text{O})]^+$  mit  $x = 4, 6$ . Hierbei ist die intakte Adsorption (3.72) die deutlich dominierende Reaktion. Die Adsorption unter Abspaltung von einem Molekül Wasserstoff ist weniger ausgeprägt.



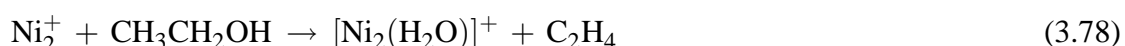
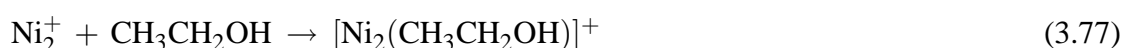
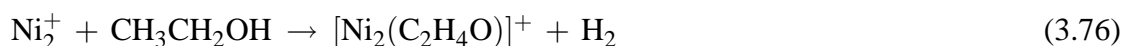
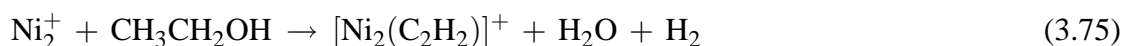
Zusätzlich zeigt sich ein Produkt, das formal  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Trotz der Verwendung von reinem Ethanol (99,9 % Reinheit) kann dieses Produkt prinzipiell durch Verunreinigungen des Ethanols verursacht worden sein. Durch den angegebenen Maximalgehalt von  $< 0,1$  % Wasser kann man über die *average dipol orientation*-Theorie [35][36][37] die Stoßrate  $k_{\text{ADO}}$  berechnen. Daraus ergibt sich die maximale relative Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{rel,ADO}} = 0,026 \text{ s}^{-1}$ ) für die Reaktion mit Wasser. Der Vergleich mit der aus der Kinetik ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die nach ADO berechnete deutlich kleiner ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bildung von wasserhaltigen Produkten nicht aus Verunreinigungen erfolgen konnte.  $[\text{Ni}_n(\text{H}_2\text{O})]^+$  bildete sich demnach aus Ethanol. Eine Hypothese stellt die Bildung von Wasser und Ethylen aus Ethanol nach (3.74) dar. Als weitere Verunreinigung ist Sauerstoff in der Lösung, der trotz Einfrieren und Auftauen unter vermindertem Druck noch vorhanden war. Daraus ergibt sich das vierte oben nicht aufgeführte Produkt  $[\text{Ni}_1(\text{O}_2)]^+$ .

$\text{Ni}_2^+$  reagiert im ersten Schritt zu vier verschiedenen Produkten. Das stärkste entsteht unter der Abspaltung von vermutlich Wasser und molekularem Wasserstoff  $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$ , siehe (3.75). Der Vergleich der Verhältnisse der drei stärksten Isotopenintensitäten zeigt, dass es

### 3. Ergebnisse

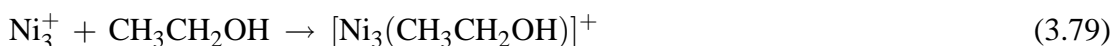
---

keine Hinweise auf eine Überlagerung mit anderen Produkten gibt. Außerdem kann das Nickeldimer Ethanol intakt (3.77) oder unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff (3.76) adsorbieren.



Durch die Isotopenverteilung des Nickels überlagern sich diese Produkte im Massenspektrum. Das Verhältnis der Intensitäten der drei intensivsten Isotope zeigt jedoch, dass die partielle Dehydrierung einen höheren Anteil hat als die intakte Adsorption. Die Bildung von  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  wird zusätzlich beobachtet. Der postulierte Reaktionsweg geht von der Abspaltung von Ethylen aus Ethanol nach (3.78) aus. (Die Möglichkeit der Bildung aus Wasserrückständen ist durch die geringe Konzentration unwahrscheinlich.)

Bei der Reaktion von  $\text{Ni}_3^+$  mit Ethanol wird, mit hoher Wahrscheinlichkeit, nur die intakte Adsorption an das Nickeltrimer beobachtet.

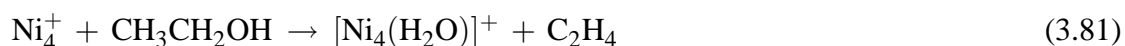
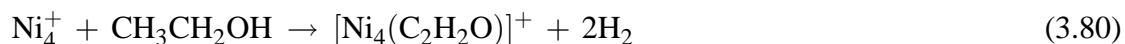


Ein Vergleich der Verhältnisse der Ionenintensitäten der drei höchsten Isotope ist übereinstimmend für Edukt und Produkt. Das Verhältnis ist aus der Summe der Isotopenintensitäten ermittelt worden.  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$  entsteht ebenfalls, die Zunahme ist jedoch verschwindend gering. Durch das schlechte und schwankende Ionensignal ist es nicht möglich, eine relative Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion zu bestimmen.

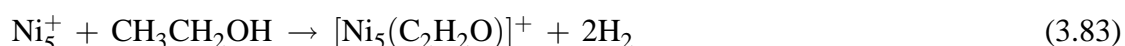
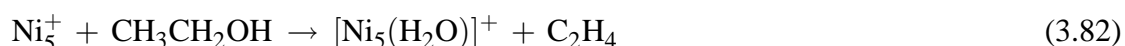
Die Reaktionsprodukte von  $\text{Ni}_4^+$  mit Ethanol sind nicht genau zuzuordnen, da das Verhältnis der Produktisotopenintensitäten nicht exakt mit denen des Clusters übereinstimmt. Man kann jedoch schließen, dass die Adsorption von Ethanol unter Abspaltung von zwei Molekülen



Wasserstoff stattfindet. Die intakte Adsorption und die Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül Wasserstoff sind in geringerem Maße nicht auszuschließen. Als Nebenprodukt tritt die Reaktion des Clusters mit Ethanol unter Wasserbildung auf.



Das stärkste Reaktionsprodukt von  $\text{Ni}_5^+$  ist die Bildung eines formal  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Clusters. Zusätzlich wird die Reaktion mit Ethanol unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasserstoff beobachtet. Anhand der Verhältnisse der Isotopenintensitäten wird deutlich, dass auch die intakte Adsorption und die Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül Wasserstoff in geringerem Maße nicht auszuschließen ist.



Ein Trend ist deutlich zu erkennen, die Reaktivität ist für das Monomer und Dimer deut-

$\text{Ni}_n^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$					
n	$k_{\text{Summe}} / \text{s}^{-1}$		$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$	Nebenprodukte	$k_{\text{rel}} / \text{s}^{-1}$
1	1,53	$[\text{Ni}_1(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^+, [\text{Ni}_1(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^+$	1,4		
		$[\text{Ni}_1(\text{H}_2\text{O})]^+$	0,1	$[\text{Ni}_1(\text{O}_2)]^+$	0,03
2	0,97	$[\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^+, [\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^+$	0,25		
		$[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$	0,59		
		$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	0,12		
3	0,3	$[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^+$	0,13	$[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	
4	0,17	$[\text{Ni}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})]^+$	0,15		
		$([\text{Ni}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^+, [\text{Ni}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^+)$			
		$[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})]^+$	0,02		
5	0,4	$[\text{Ni}_5(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})]^+$	0,18		
		$([\text{Ni}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^+, [\text{Ni}_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^+)$			
		$[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{O})]^+$	0,22		

Tabelle 3.21.: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Ethanol bei einem Reaktionsgasdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

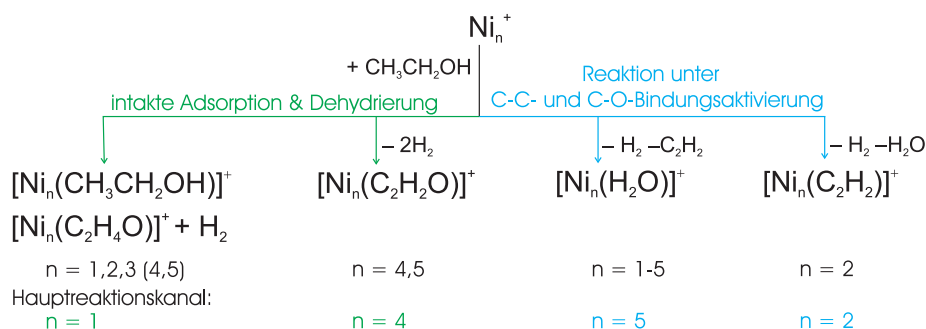


Abbildung 3.32.: Reaktionsschema von Nickelcluster-Kationen mit Ethanol. Neben der Dehydrierung und intakten Adsorption des Ethanols (grün) kann auch Reaktion unter C-C- und C-O-Bindungsaktivierung (blau) auftreten.

lich höher als für größere Cluster. Es ist für keinen Fall die vollständige Dehydrierung des Ethanols beobachtet worden. Bei der intakten Adsorption kann davon ausgegangen werden, dass nur ein Wasserstoffatom direkt an den Cluster gebunden ist. Wenn sich zwei Wasserstoffatome auf dem Cluster befinden, könnten diese unter Bildung von  $\text{H}_2$  abdampfen. Es ist zu vermuten, dass dieser Prozess leicht exotherm ist. Für die Abspaltung von Wasserstoffatomen gibt es keine experimentellen Hinweise. Bei der beobachteten partiellen Dehydrierung ist aus diesen Gründen davon auszugehen, dass die Wasserstoffatome auf den Cluster migriert sind. Von dort können sie als Wasserstoffmoleküle abgespalten werden. Interessant ist nun die Clustergrößenabhängigkeit der Produktbildung, zusammengefasst in Abbildung 3.32. Für größere Cluster ist der dominierende Prozess die partielle Dehydrierung, während kleinere Cluster Ethanol ausschließlich bzw. mit einem größeren Anteil intakt adsorbieren. Nach der

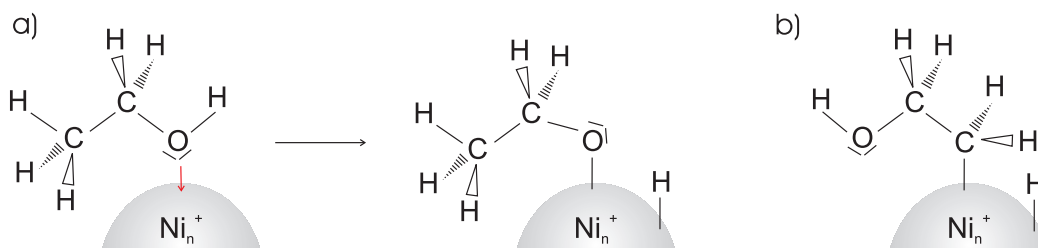


Abbildung 3.33.: Hypothetisches Modell der Adsorption von Ethanol an Nickelcluster-Kationen. a) Die Insertion kann für kleine Cluster durch den dirigierenden Einfluss der *lone pairs* in die O-H-Bindung erfolgen. Weitere Aktivierungen von Wasserstoffatomen sind sterisch erschwert. b) Für größere Cluster ist die Insertion in eine C-H-Bindung denkbar. Die Aktivierung von Wasserstoffatomen ist sterisch denkbar.

Adsorption des Ethanols wird die freiwerdende Adsorptionsenthalpie auf die Freiheitsgrade des Clusters verteilt. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung. Größere Cluster werden aufgrund ihrer höheren Wärmekapazität weniger heiß. Die Aktivierung der Wasserstoffatome sollte demnach bei kleinen Clustern bevorzugt sein. Im Experiment wird jedoch ein gegenläufiger Trend beobachtet. Demnach muss ein anderer Einfluss die Reaktivität bestimmen.

Ein hypothetisches Modell der Angriffsgeometrie wird über die partiell negativ geladene Alkoholgruppe ablaufen, Abbildung 3.33. Je größer der Cluster wird, desto geringer ist der Einfluss der Ladung. Das hat zur Folge, dass die dirigierende Wirkung, bezogen auf den Angriff, nachlässt. Es kommt also häufiger zu einer Insertion in eine andere, wahrscheinlich C-H-Bindung. Eine Clusterinsertion in die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt eine größere Distanz zu den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Dadurch ist eine Aktivierung sterisch erschwert. Größere Cluster insertieren auch in die C-H-Bindung, dadurch ist der Abstand der Wasserstoffatome vom Cluster geringer, sie können aktiviert werden und abdampfen.

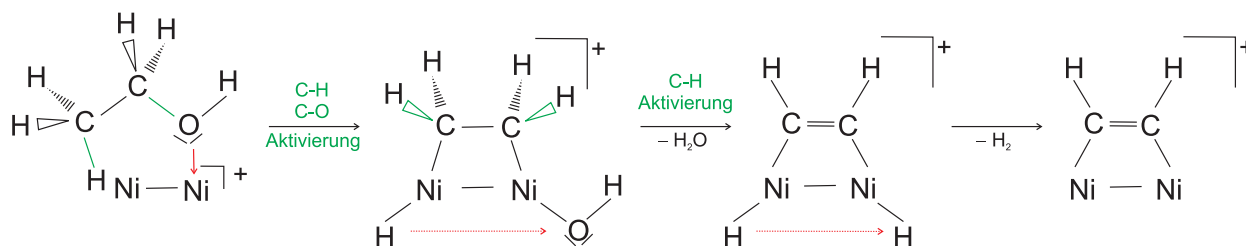


Abbildung 3.34.: Hypothetisches Modell der Reaktion von Ethanol zu Ethylen unter Wasserabspaltung an Nickeldimer-Kationen.

Die Bildung des experimentell gefundenen Produkts  $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  lässt sich durch folgendes Modell erklären. Als gute Abgangsgruppen sollten sich in diesem Fall Wasser und molekularer Wasserstoff bilden. Nach der ersten Bindungsinsertion müssen weitere Bindungen geknüpft werden. Der vorgeschlagene Mechanismus startet mit einer anfänglichen Koordination über den Sauerstoff. Daraufhin kann die C-O-Bindung aktiviert und die OH-Gruppe auf den Cluster übertragen werden. Nach der Aktivierung einer C-H-Bindung kann sich durch die Rekombination mit dem Hydroxid Wasser bilden, das abdampft. Anschließend müssen zwei weitere C-H-Bindungen aktiviert werden,  $\text{H}_2$  kann abdampfen. Das gebildete Produkt kann ein positiver Ethin-Nickeldimer-Komplex sein. Dieser Mechanismus ist jedoch hochspekula-

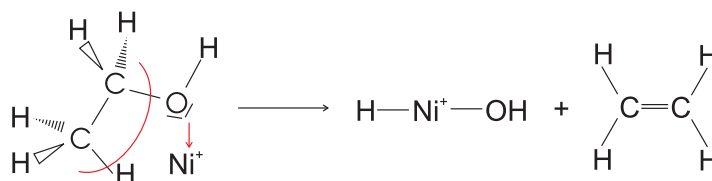


Abbildung 3.35.: Hypothetisches Modell der Reaktion von Ethanol zu Ethylen am Nickelmonomer-Kationen.

tiv. Die Möglichkeit, dass dieses Produkt aus Verunreinigungen entsteht, ist unwahrscheinlich, da für keinen anderen Cluster dieses Produkt beobachtet wurde.

Die Bildung von  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$  lässt sich mit folgendem hypothetischen Reaktionsverlauf erklären, Abbildung 3.35. Durch eine anfängliche Koordinierung über das Sauerstoffatom aktiviert der Cluster die C-O-Bindung. Gleichzeitig ist es möglich, eine C-H-Bindung am endständigen Kohlenstoff zu aktivieren. Es bildet sich Ethylen und H<sub>2</sub>O verbleibt am Cluster.

## 3.5. IRMPD von Adipinsäure, Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink

Die Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (IRMPD) an gespeicherten Ionen ermöglicht die schrittweise Schwingungsanregung mittels IR-Photonen [103] bis zur Dissoziation. Experimentell nimmt man Massenspektren von isolierten Ionen abhängig von der eingestrahlten Wellenlänge auf. Man erhält daraus die Intensität des Mutterions und im Fall einer resonanten Anregung die Zunahme der Fragmentintensität. Daraus lässt sich die nach Gleichung (2.12) definierte *efficiency* und der *yield* nach (2.13) und (2.14) berechnen, man erhält ein Photo-Fragmentations-Spektrum.

In dieser Arbeit werden IRMPD-Experimente an Adipinsäure, dem Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink gezeigt und mit theoretischen Rechnungen verglichen. Durchgeführt wurden die Messungen am CLIO (*Centre Laser Infrarouge d'Orsay*), eine Einrichtung für Benutzer des infraroten Freie-Elektronen-Laser (FEL) in Orsay, Frankreich. Als Ionenquelle stand eine *electrospray ionisation*-Quelle zur Verfügung.

### Protonierte und deprotonierte Adipinsäure

Das Interesse an protonengebundenen Systemen in der Literatur ist groß [104][105]. In der Gruppe von Johnson wurden zum Beispiel protonengebundene Dimere untersucht [106]. Die hier untersuchte protonierte bzw. deprotonierte Adipinsäure ( $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ ) wurde aus einer Lösung (Wasser/Methanol 1:1 mit 0,5 % Essigsäure) der Konzentration  $7,7 \times 10^{-4}$  mol/L erzeugt. Die Flussrate betrug 100  $\mu\text{L/h}$ . Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Aufnahme der IRMPD-Spektren für einen Wellenzahlenbereich von  $1100 \text{ cm}^{-1}$ – $2350 \text{ cm}^{-1}$ . Die daraus resultierende *efficiency* ist in Abbildung 3.36 b) und 3.37 b) dargestellt. Bei der Betrachtung der wellenzahlenabhängigen Zunahme der Fragmentintensität konnte keine modenspezifische Fragmentierung festgestellt werden. Eine genauere Analyse des Fragmentierungsprodukte und dem Fragmentierungsweg ist von S. Jaberg vorgenommen worden [53].

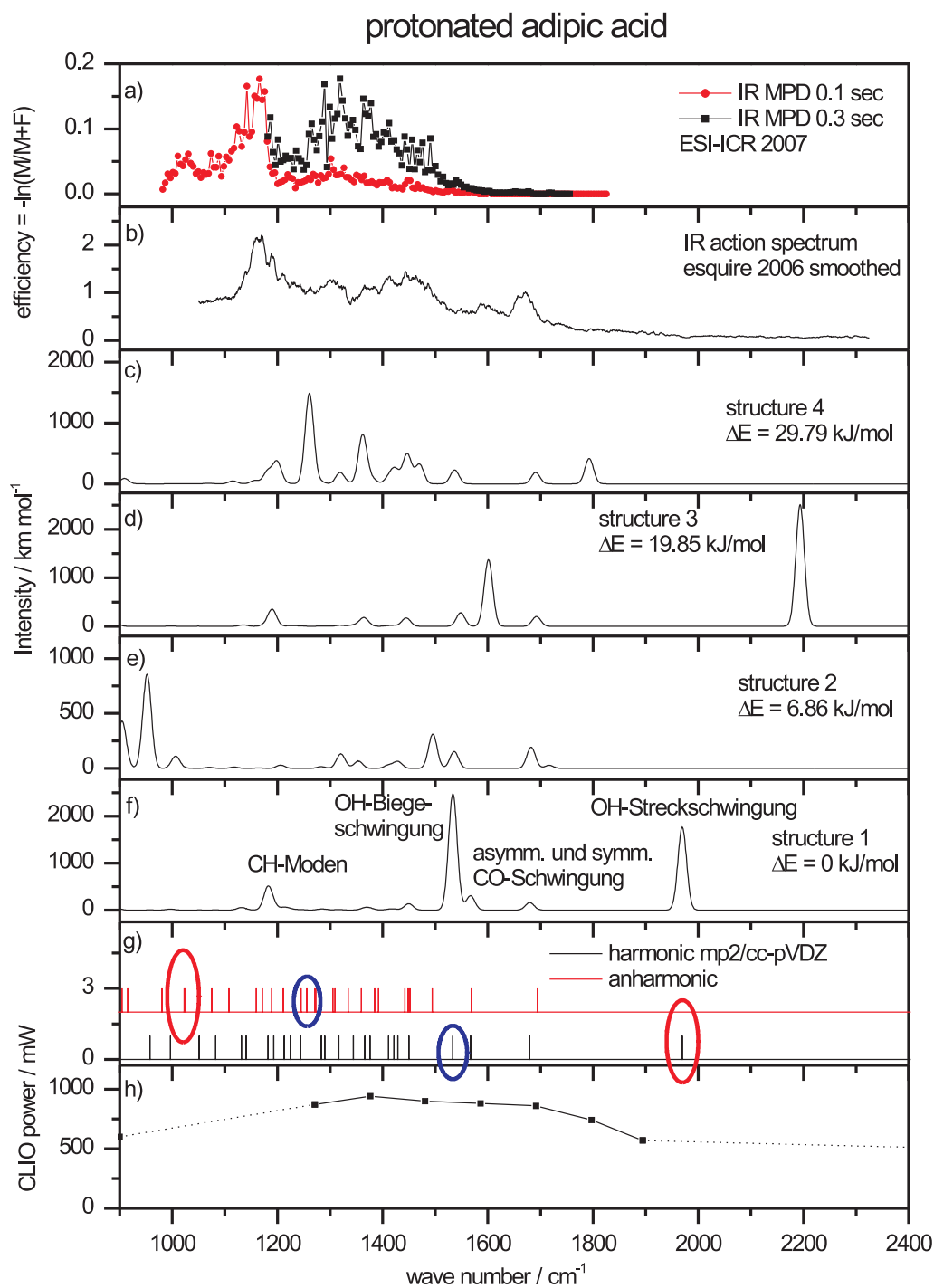


Abbildung 3.36.: Experimentelle IRMPD-Spektren der protonierten Adipinsäure aufgenommen am a) ESI-FT-ICR und am b) Esquire. Die berechneten Spektren (MP2/cc-pVDZ) der vier energetisch günstigsten Isomere sind von c)-f) dargestellt. Durch anharmonische Rechnungen zeigt sich die Verschiebung der OH-Biege- und OH-Streckschwingung g). Die Leistung des FEL im untersuchten Wellenzahlenbereich von b) ist in h) dargestellt.

Die von uns durchgeführten IRMPD-Messungen konnten an einem anderen experimentellen Aufbau (FT-ICR-Massenspektrometer) von L. Barzen, H. Kampschulte und C. Merkert reproduziert werden, Abbildung 3.36 a) und 3.37 a). Die theoretischen Rechnungen (MP2/cc-pVDZ) stammen von A. Lagutschenkov [107]. Diese zeigen jeweils die Ausbildung eines Ringes mit einer intramolekularen H-Brücke als Strukturmotiv. Die theoretischen Spektren der vier energetisch günstigsten Strukturen der protonierten Adipinsäure sind in Abbildung 3.36 c)–f) dargestellt. Ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie zeigt, dass alle auftretenden *peaks* nicht durch eine Struktur erklärt werden können. Vielmehr ist von einem Isomerengemisch auszugehen. Besonders auffällig ist dabei, dass die Bande der OH-Streckschwingung im Experiment nicht auftritt. Die Laserleistung war in diesem Wellenzahlenbereich jedoch noch vorhanden (Abbildung 3.36 g)). Bereits im Fall von  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})$  wurde gezeigt, dass sich die N-H-Streckschwingung bei der anharmonischen Rechnung im Vergleich zur harmonischen zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt [108]. Für die protonierte Adipinsäure wurden anharmonische Rechnungen mit VPT2-Ansatz auf MP2-Niveau durchgeführt. Sie zeigen, dass sich die gebundene OH-Streckschwingung von ca.  $1980\text{ cm}^{-1}$  zu  $1120\text{ cm}^{-1}$  und die OH-Biegeschwingung des brückengebundenen Protons von ca.  $1530\text{ cm}^{-1}$  zu  $1250\text{ cm}^{-1}$  verschieben. Diese anharmonischen Banden sind im Gegensatz zu den harmonisch vorhergesagten im experimentellen Spektrum tatsächlich wiederzufinden, wenn auch stark verbreitert und mit weiteren Moden gekoppelt.

Im Fall der deprotonierten Adipinsäure sind die drei energetisch günstigsten Isomere dem Experiment gegenübergestellt. Wie bereits im Fall der protonierten Adipinsäure tritt im Bereich der OH-Streckschwingung (im harmonischen Fall) keine Bande auf. Durch die anharmonischen Rechnungen ergab sich eine Verschiebung der verbrückenden OH-Streckschwingung von  $2250\text{ cm}^{-1}$  zu ca.  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande ist im experimentellen Spektrum zu sehen. Weiterführende theoretische und experimentelle Untersuchungen an der homologen Reihe der Dicarbonsäuren werden in unserem Arbeitskreis weiter verfolgt [109]. In Kooperation mit Kwang Kim, Korea, wird die Studie um eine Car-Parrinello-Moleküldynamik Rechnung erweitert.

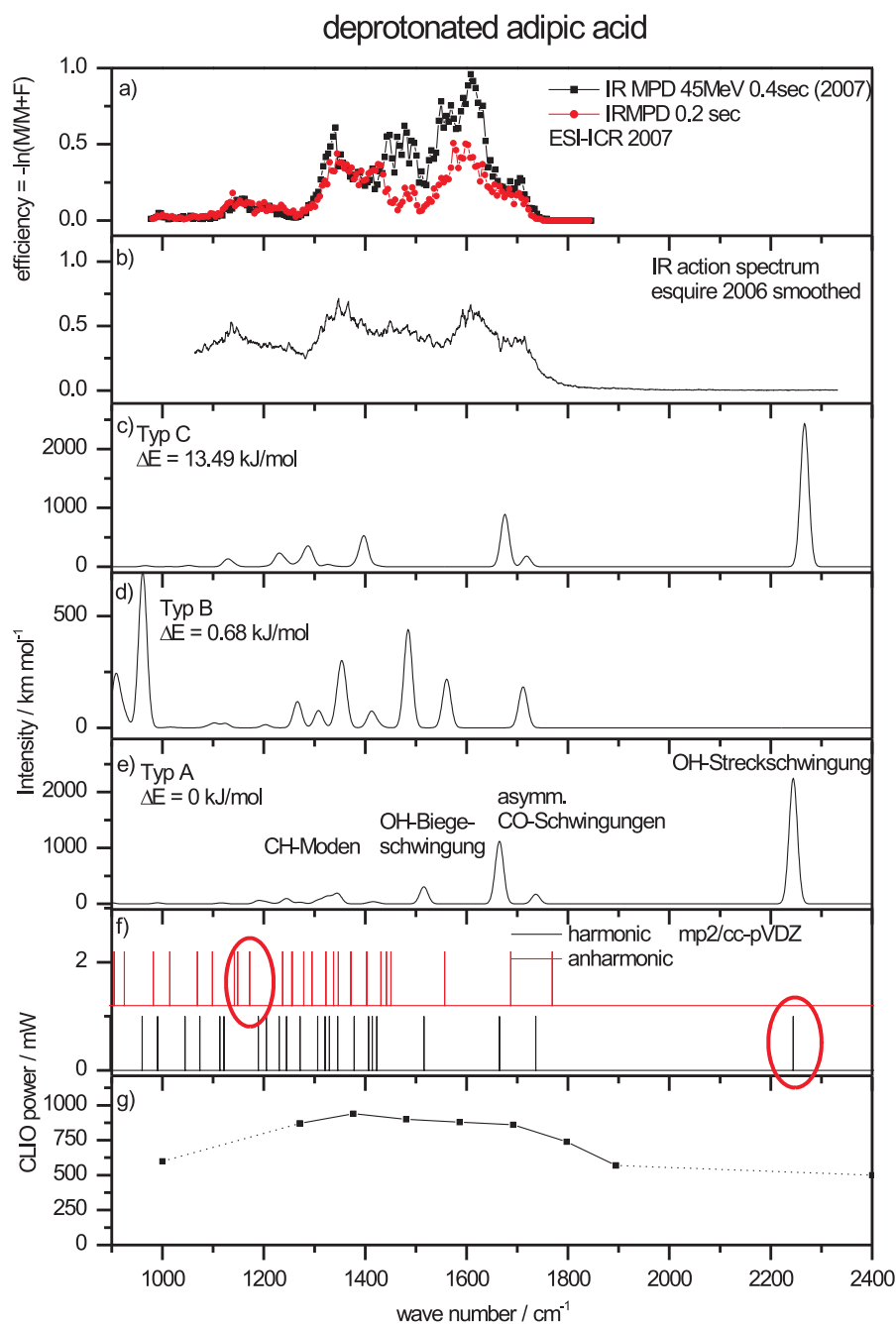


Abbildung 3.37.: Experimentelle IRMPD-Spektren der deprotonierter Adipinsäure aufgenommen am a) ESI-FT-ICR und am b) Esquire. Die berechneten Spektren (MP2/cc-pVDZ) der drei energetisch günstigsten Isomere sind von c)-e) dargestellt. Durch anharmonische Rechnungen zeigt sich die Verschiebung der OH-Streckschwingung f). Die Leistung des FEL im untersuchten Wellenzahlenbereich von b) ist in g) dargestellt.



### Carnosin-Dimer und Carnosin-Zink

L-Carnosin ( $\beta$ -Alanin-L-histidin) ist ein natürlich vorkommendes Dipeptid. Die IRMPD-Spektren des reinen Carnosins sind bereits veröffentlicht [110]. In Kombination mit berechneten Spektren konnte gezeigt werden, dass die Protonierung am Stickstoff des Imidazolrings stattfindet. Das untersuchte protonierte Carnosin-Dimer wurde mittels einer Sprühlösung der

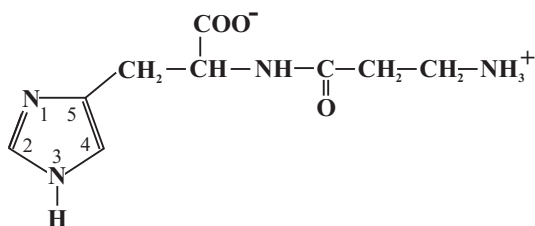


Abbildung 3.38.: Strukturformel von Carnosin ( $\beta$ -Alanin-L-Histidin) als Zwitterion.

Konzentration  $4,4 \times 10^{-5}$  mol/L Carnosin in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:1, 1% Essigsäure) dargestellt.

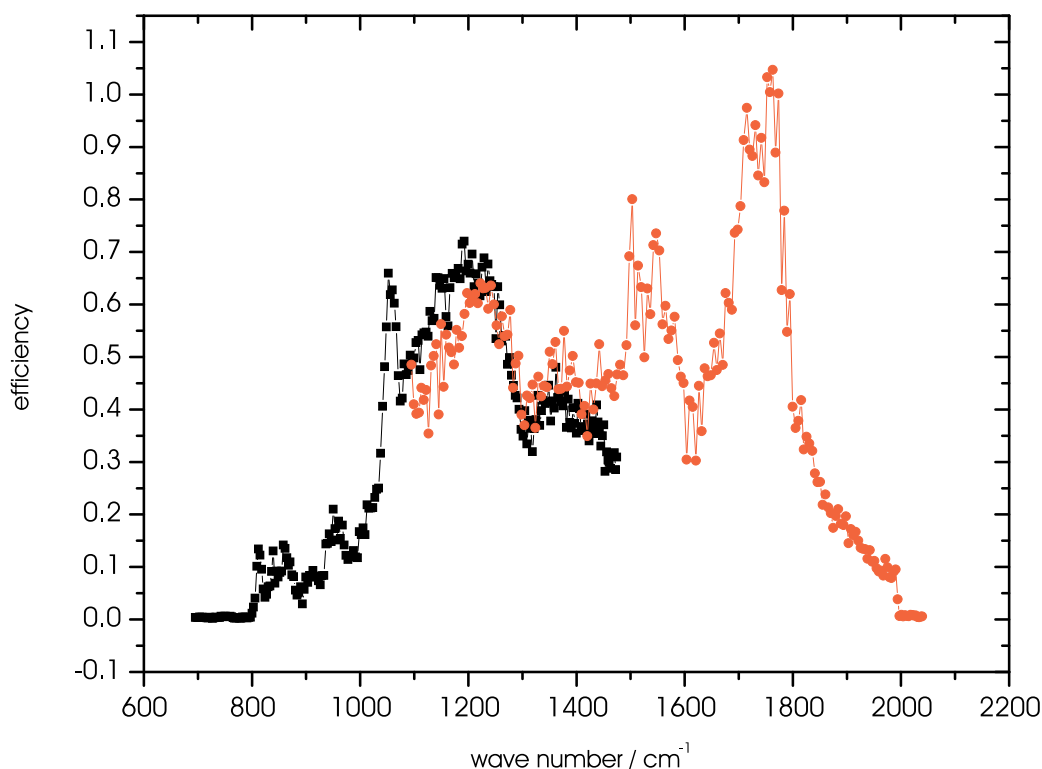


Abbildung 3.39.: IRMPD-Spektrum des protonierten Carnosin-Dimers, aufgenommen mit 10 Macros und 150 mW.

### 3. Ergebnisse

Die im Folgenden dargestellten Spektren sind mit 10 Macropulsen und einer Laserleistung von 150 mW aufgenommen worden. Die *efficiency* ist nach Gleichung (2.12) für zwei Messungen mit überlagertem Wellenzahlenbereich bestimmt worden. Der Bandenverlauf ist sehr gut reproduziert worden. Betrachtet man sich die Fragmentationen, so zeigt sich als dominantes Pro-

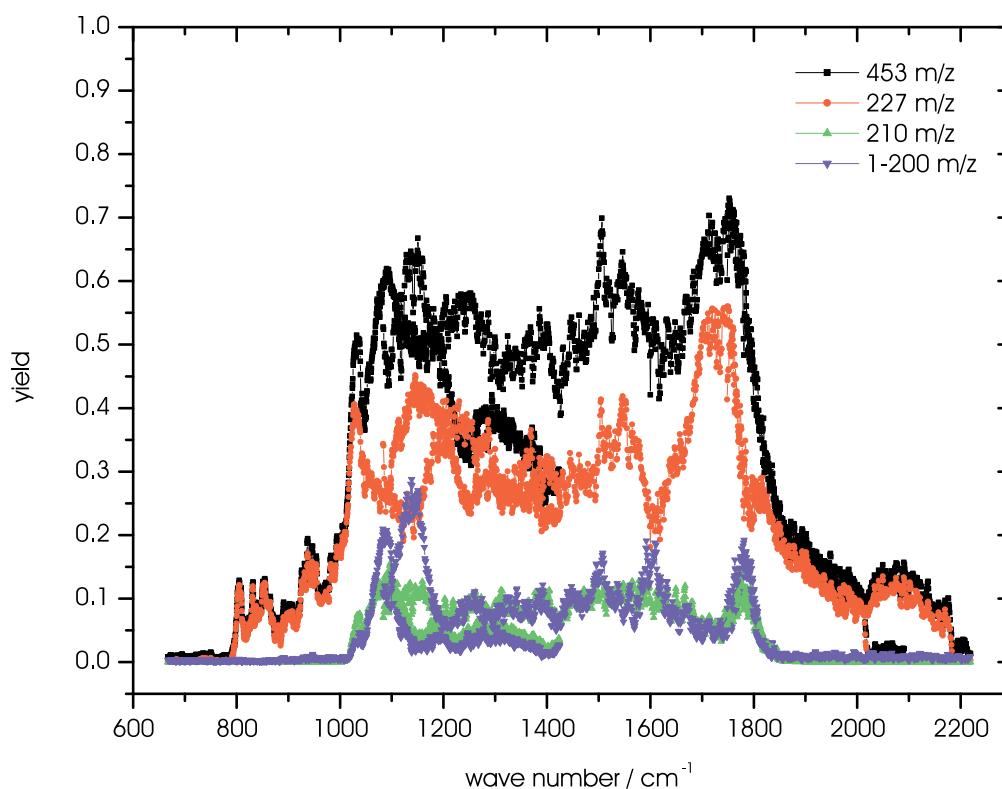


Abbildung 3.40.: IRMPD-Spektrum des protonierten Carnosin-Dimers. Neben der Abnahme der Mutterintensität (schwarz) ist auch die Zunahme der Fragmentationen dargestellt.

dukt, das protonierte Carnosin-Monomer (227 m/z). Außerdem tritt mit 210 m/z ein Fragment unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  auf. Die weiteren kleineren Fragmente wurden zusammengefasst (1-200 m/z). Die Abnahme der Mutterintensität (nach (2.13)) und die Zunahme der Fragmentintensität (nach (2.14)) ist in Abbildung 3.40 dargestellt. Es tritt keine modenspezifische Fragmentierung auf. Aufgrund der dominanten Bildung des protonierten Carnosin-Monomers kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die entstandenen kleineren Fragmente aus dem Dimer oder erst aus dem Monomer entstehen. In einem Vergleich mit dem veröffentlichten Spektrum des protonierten Carnosins erkennt man eine ähnliche Bandenstruktur [110].

Zur Darstellung von Carnosin-Zink  $[\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Carnosin} - \text{H}^+]^+$  ist die Carnosin-Sprühlösung mit 1,5 mol/L Zinkchlorid versetzt worden. Im Fall des Carnosin-Zinks gab es bereits erste Rechnungen von B. M. Reinhard [111], von A. Lagutschenkov [112] (RI-MP2/cc-pVDZ bzw. TZVP an Zn) überarbeitet und um zusätzliche Frequenzberechnungen ergänzt. Um den gesamten Wellenzahlenbereich abzudecken, wurden drei verschiedene Messungen mit unterschiedlicher Einstrahlzeit und unterschiedlicher Leistung aufgenommen. Im überlagerten Bereich reproduzieren die Messungen den Bandenverlauf sehr gut, Abbildung 3.41. Aufgrund der Vielzahl an Fragmenten und der Zinkisomere war eine eindeutige Zuordnung der Fragmente nicht möglich. Im Fall der theoretischen Spektren erkennt man keine deutlichen Unter-

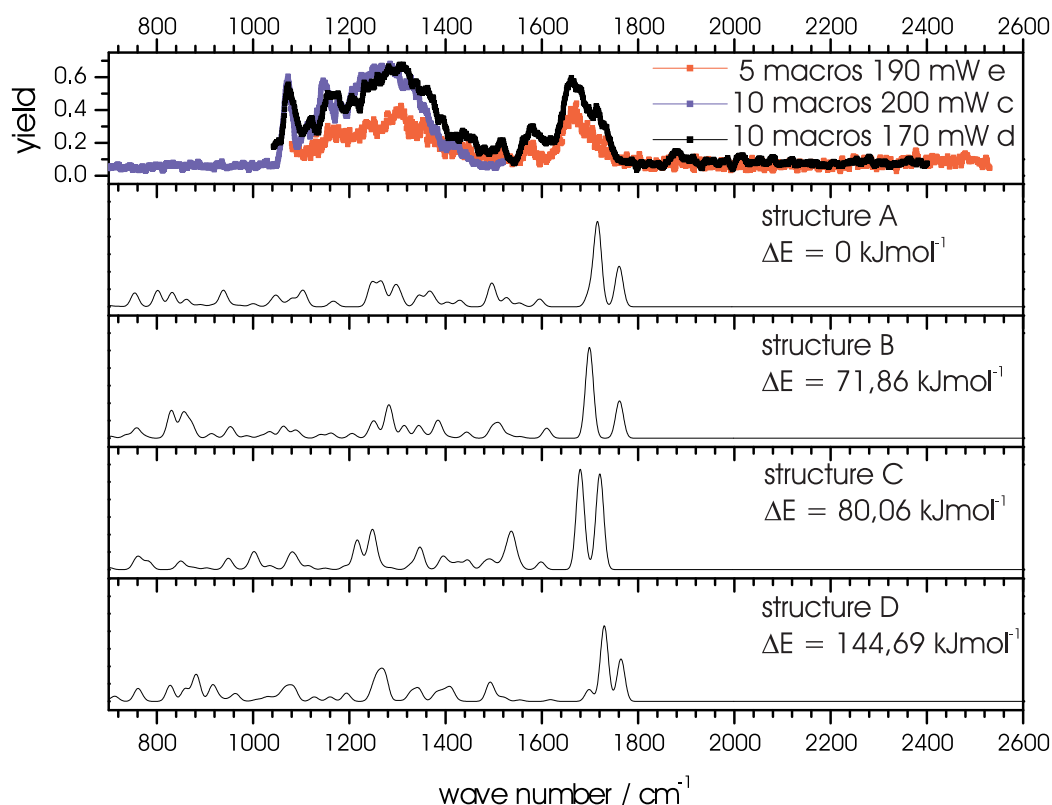


Abbildung 3.41.: IRMPD-Spektrum von Carnosin-Zink. Zusätzlich sind die theoretisch berechneten Spektren von den vier energetisch günstigsten Isomeren dargestellt (RI-MP2/cc-pVDZ bzw. TZVP an Zn).

schiede der Banden für die vier energetisch günstigsten Isomere. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt Struktur C. Da die Ionen nicht gekühlt werden kann es sich auch um ein Gemisch von Isomeren handeln, die das experimentelle Spektrum erzeugen. Dieser Sach-

### 3. Ergebnisse

---

verhalt könnte mit Hilfe einer Kühlung der Ionen geklärt werden, was zusätzlich eine bessere Auflösung der Banden zur Folge hätte. Diese wird in Kürze am zum EPITOPES-Projekt gehörenden FT-ICR-Massenspektrometer installiert. Es wird dann voraussichtlich möglich sein, die ICR-Zelle auf 20 K zu kühlen.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Am Anfang dieser Arbeit stand die Inbetriebnahme einer Laserverdampfungsquelle an einem neu installierten und modifizierten FT-ICR-Massenspektrometer. Die in dieser Arbeit durchgeführten Studien zur Reaktivität von Metallclustern dienten dazu, einen Einblick in Elementarschritte der C-H-Aktivierung zu geben.

Die Reaktion von Niobclustern mit Aromaten (Benzol und Naphthalin) zeigte im Allgemeinen vollständige Dehydrierung und nur für spezielle Clustergrößen ( $\text{Nb}_n^+$  Benzol:  $n = 19, 22$ ; Naphthalin:  $n = 19$ ) ausschließlich die intakte Adsorption des Reaktanden. Untersuchte Heteroaromaten (Furan, Thiophen und Pyrrol) reagierten ausschließlich unter vollständiger Dehydrierung. Zusammenfassend kann man davon ausgehen, dass die Aromaten über ihr  $\pi$ -System eine  $\eta^6$ -Koordination mit dem Cluster eingehen. Bei den beobachteten besonderen Clustergrößen äußert sich dies durch das Ausbleiben einer beobachtbaren Aktivierung von C-H-Bindungen. Bei den untersuchten Heteroaromaten kann man von einer ausschließlichen Adsorption über das *lone pair* des Heteroatoms ausgehen, was immer zur vollständigen Dehydrierung führte.

Cobaltcluster-Kationen zeigten bei der Umsetzung mit Ethan größenabhängig die Bildung von  $[\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ . Nur spezielle Cluster im mittleren Größenbereich ( $n = 10\text{--}16$ ) waren in der Lage unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff mit Ethan zu reagieren. Besonders interessant ist die beobachtete oszillierende Reaktivität. Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen hatten eine größere relative Geschwindigkeitskonstante als solche mit einer geraden Anzahl. Die bereits an einer Vielzahl von Metallen (V, Nb, Ta, Fe, Rh) durchgeführte

Reaktion mit Benzol wurde um Cobaltcluster erweitert. Für die Kationen  $\text{Co}_n^+$  mit  $n = 7\text{--}24$  trat nur die intakte Adsorption auf. Frühe Übergangsmetalle haben eine höhere Affinität zu Kohlenstoff [69], dies spiegelt sich in der Tatsache wider, dass sie Benzol bevorzugt vollständig dehydrieren. Bei der Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol zeigte sich neben der intakten Adsorption auch die vollständige Dehydrierung des Benzols. Die relative Geschwindigkeitskonstante für die vollständige Dehydrierung nahm mit steigender Clustergröße kontinuierlich ab, die für die intakte Adsorption hingegen zu. Durch die schwächere Bindung des Benzols an den negativ geladenen Cluster kann man von einem annähernd planar gebundenen Benzol ausgehen. Kleine und damit heißere Cluster sind in der Lage, die C-H-Bindungen zu aktivieren. Im Fall der Cobaltcluster-Kationen ist die Bindung über das  $\pi$ -System stärker, die Kohlenstoffhybridisierung bekommt einen größeren  $\text{sp}^3$ -Anteil. Dadurch sind die Wasserstoffatome weiter von der Clusteroberfläche entfernt und können auch von heißeren Clustern nicht aktiviert werden.

Cobaltcluster waren durch die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid oxidierbar. Nach der Abspaltung von molekularem Stickstoff verbleibt ein Sauerstoff auf der Clusteroberfläche, Cobaltclusteroxide sind somit experimentell zugänglich.

Rhodium-Cluster wurden systematisch mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol umgesetzt. Als Produkte der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Methanol traten das intakt adsorbierte, das partiell und das vollständig dehydrierte Methanol auf. Die Clustergrößenabhängigkeit zeigte, dass nur große Cluster,  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n > 7$ , Methanol intakt adsorbierten. Die vollständige Dehydrierung wurde im gesamten Clustergrößenbereich beobachtet. Für  $\text{Rh}_n^+$  mit  $n < 12$  war die partielle Dehydrierung ein weiterer Reaktionskanal. Dass große Cluster entweder unter intakter Anlagerung oder unter vollständiger Dehydrierung reagierten, deutet darauf hin, dass zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorliegen. In einem hypothetischen Modell gehen wir davon aus, dass die Aktivierung des Methanol sowohl an der C-H- als auch an der O-H-Bindung erfolgen kann. Dies führt im ersten Fall zur konsekutiven Aktivierung aller Wasserstoffatome und ihrem Transfer auf den Cluster, von dem sie als molekularer Wasserstoff abdampfen können. Falls eine anfängliche Aktivierung der O-H-Bindung erfolgt, sind die anderen Wasserstoffatome weiter von der Clusteroberfläche entfernt. Die Aktivierung

---

der C-H-Bindungen ist erschwert, man beobachtet eine scheinbare intakte Adsorption des Methanols. Die Umsetzung von Rhodiumcluster-Anionen mit Methanol führte zu den gleichen Produkten wie für die Kationen mit der Ausnahme, dass auch die Carbidbildung für  $n = 6$  auftritt. Die Clustergrößenabhängigkeit wies eine Besonderheit auf. Während das vollständig dehydrierte Produkt für alle untersuchten Cluster zu beobachten war, trat die intakte Adsorption erst ab  $n = 5, 7$  auf. Die relative Geschwindigkeitskonstante für diesen Schritt nimmt mit wachsender Clustergröße zu, bis sie mit  $n = 10$  auf dem gleichen Niveau der vollständigen Dehydrierung war. Diese Beobachtung lässt sich hypothetisch folgendermaßen erklären: Für kleine Cluster bewirkt die negative Ladung des Clusters eine Coulombabstoßung des partiell negativ geladenen Sauerstoffatoms der Alkoholgruppe. Dies unterdrückt den Reaktionsweg über eine Aktivierung der O-H-Bindung. Vergrößert sich der Cluster, nimmt die Ladungsdichte und damit der Einfluss der Ladung ab. Die Umsetzung von größeren Alkoholen wie Ethanol und Isopropanol mit Rhodiumclustern zeigte eine unspezifische Reaktionschemie. Diese steht nicht im Widerspruch zum entwickelten Modell, da die zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Einheit die Flexibilität des Alkohols erhöht. Unabhängig von der anfänglichen Koordination konnten die Wasserstoffatome aktiviert werden. Die Umsetzung von Rhodiumclustern mit Ethanol und Isopropanol führte nur für spezielle Ausnahmen zur intakten Adsorption des Alkohols. Neben der Abspaltung von molekularem Wasserstoff bis zur vollständigen Dehydrierung traten weitere Produkte auf. Die unter Fragmentierung des Alkoholgerüsts ablaufenden Reaktionen zeigten eine Aktivierung der C-C- und C-O-Bindungen, was zur Eliminierung von wahrscheinlich Wasser und Methan führte. Ein allgemeiner Vergleich zeigte, dass die Anionen um fast zwei Größenordnungen unreaktiver sind als die Kationen. Sowohl für die Anionen als auch für die Kationen nahm die Reaktivität von Methanol zu Ethanol und Isopropanol zu. Kleine Rhodiumcluster-Anionen waren deutlich reaktiver als größere. Eine Besonderheit der Rhodiumcluster-Kationen in der Umsetzung mit Methanol war das Auftreten von zwei Reaktionsisomeren im Clustergrößenbereich  $n = 8, 10, 11, 13-18$ . Dies wurde durch die Reaktion mit Ethanol bestätigt.

Kleine Nickelcluster-Kationen stellten das untersuchte Modellsystem zur katalytischen Oxidierung von Kohlenmonoxid mittels Distickstoffmonoxid dar. Durch die Untersuchungen konn-

te gezeigt werden, dass es ab einer Clustergröße von  $n > 3$  zur Adsorption von Kohlenmonoxid an  $\text{Ni}_n^+$  kommt. Kleine Nickelcluster-Kationen ( $n = 2-7$ ) konnten durch Distickstoffmonoxid oxidiert werden. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen konnte jedoch keine nickelkatalysierte Oxidation von CO beobachtet werden. Methanol adsorbierte dominant intakt für  $\text{Ni}_n^+$  mit  $n = 1, 3, 4$ . Bei der Reaktion mit Ethanol war für größere Cluster die partielle Dehydrierung der dominierende Prozess, während kleinere Cluster Ethanol ausschließlich bzw. mit einem größeren Anteil intakt adsorbierten. Eine mögliche Deutung der Produkte geht bei einer intakten Anlagerung von der Aktivierung der O-H-Bindung aus, und zwar durch den dirigierenden Einfluss der partiell negativ geladenen Alkoholgruppe. Je größer der Cluster wird, desto geringer ist der Einfluss der Ladung. Es kommt also häufiger zu einer Insertion in eine andere als die O-H-Bindung, wahrscheinlich eine C-H-Bindung. Die daraus resultierende geringere Distanz zwischen Cluster und den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen erleichtert die Wasserstoffaktivierung,  $\text{H}_2$  kann abdampfen. Größere Cluster insertierten auch in die C-H-Bindung, dadurch ist der Abstand der Wasserstoffatome vom Cluster geringer, weitere Bindungen können aktiviert werden und  $\text{H}_2$  abdampfen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, sollten die in den hypothetischen Modellen entwickelten Strukturen untersucht werden. Die in unserer Arbeitsgruppe bestehenden Kooperationen ermöglichen es an vergleichbaren experimentellen Aufbauten IR-Spektren (EPITOPES) durch den Freie-Elektronen-Laser an CLIO und einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) Laser aufzunehmen. Am Beispiel der protonierten und deprotonierten Adipinsäure wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass mittels ab initio Berechnungen und IR-Spektroskopie eindeutige Strukturdeutungen gemacht werden können. Ein weiteres Projekt (GAMBIT) am Berliner Elektronenspeicherring, Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY), macht bald durch eine Abkühlung der ICR-Zelle auf 20 K die Bestimmung der magnetischen Momente der Cluster möglich und damit Kenntnisse über die elektronischen Eigenschaften zugänglich. Dies bedeutet für die Zukunft eine umfassendere Reaktionsdeutung, neben den Reaktivitätsstudien stehen dann auch Möglichkeiten zur geometrischen und elektronischen Strukturaufklärung zur Verfügung.



# Literaturverzeichnis

- [1] HAGEN, J.: *Technische Katalyse*. VCH Weinheim, 1996.
- [2] MOULIJN, J. A. MAKKEE, M. VAN DIEPEN A.: *Chemical Process Technology*. Wiley, 2003.
- [3] BOHME, D. K. und H. SCHWARZ: *Gas-phase catalysis by atomic and cluster metal ions: The ultimate single-site catalysts*. Angew. Chem., Int. Ed., 44(16):2336–2354, 2005.
- [4] MAZUREK, U. und H. SCHWARZ: *Carbon-fluorine bond activation: looking at and learning from unsolvated systems*. Chem. Commun., (12):1321–1326, 2003.
- [5] ZEMSKI, K. A., D. R. JUSTES und A. W. CASTLEMAN: *Studies of metal oxide clusters: Elucidating reactive sites responsible for the activity of transition metal oxide catalysts*. J. Phys. Chem. B, 106(24):6136–6148, Juni 2002.
- [6] SWART, I., F. M. F. DE GROOT, B. M. WECKHUYSEN, P. GRUENE, G. MEIJER und A. FIELICKE: *H<sub>2</sub> adsorption on 3d transition metal clusters: A combined infrared spectroscopy and density functional study*. J. Phys. Chem. A, 112(6):1139–1149, Februar 2008.
- [7] BERG, C., T. SCHINDLER, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Reactions of simple hydrocarbons with Nb<sub>n</sub><sup>+</sup> chemisorption and physisorption on ionized niobium clusters*. J. Chem. Phys., 102(12):4870–4884, März 1995.
- [8] NEUMAIER, M., F. WEIGEND, O. HAMPE und M. M. KAPPES: *Binding energy and preferred adsorption sites of CO on gold and silver-gold cluster cations: Adsorption kinetics and quantum chemical calculations*. Faraday Discuss., 138:393–406, 2008.
- [9] REINHARD, B. M., A. LAGUTSCHENKOV, J. LEMAIRE, P. MAITRE, P. BOISSEL

- und G. NIEDNER-SCHATTEBURG: *Reductive nitrile coupling in niobium-acetonitrile complexes probed by free electron laser IR multiphoton dissociation spectroscopy*. J. Phys. Chem. A, 108(16):3350–3355, April 2004.
- [10] ACHATZ, U., M. BEYER, S. JOOS, B. S. FOX, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *The platinum hydride-methyl complex: A frozen reaction intermediate?* J. Phys. Chem. A, 103(41):8200–8206, Oktober 1999.
- [11] ONCAK, M., Y. CAO, M. K. BEYER, R. ZAHRADNIK und H. SCHWARZ: *Gas-phase reactivities of charged platinum dimers with ammonia: A combined experimental/theoretical study*. Chem. Phys. Lett., 450(4-6):268–273, Januar 2008.
- [12] ANDREONI, W. und C. M. VARMA: *Binding and dissociation of CO on transition-metal surfaces*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 23(2):437–444, 1981.
- [13] BRODEN, G., T. N. RHODIN, C. BRUCKER, R. BENBOW und Z. HURYCH: *Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition-metals-polarization effect on Ir(100)*. Surf. Sci., 59(2):593–611, 1976.
- [14] BONDYBEY, V. E. und J. H. ENGLISH: *Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: Gas phase spectrum of Pb<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., 74(12):6978–6979, 1981.
- [15] DIETZ, T. G., M. A. DUNCAN, D. E. POWERS und R. E. SMALLEY: *Laser production of supersonic metal cluster beams*. J. Chem. Phys., 74(11):6511–6512, 1981.
- [16] PROCH, D. und T. TRICKL: *A high-intensity multi-purpose piezoelectric pulsed molecular beam source*. Rev. Sci. Instrum., 60(4):713–716, 1989.
- [17] KAMPSCHULTE, H.: *Autodesk Inventor CAD*. unpublished.
- [18] GASKELL, S.: *Electrospray: Principles and practice*. J. Mass Spectrom., 32(12):1378–1378, Dezember 1997.
- [19] YAMASHITA, M. und J. B. FENN: *Electrospray ion-source another variation on the free-jet theme*. J. Phys. Chem., 88(20):4451–4459, 1984.
- [20] KLEINEKOFORT, W., J. AVDIEV und B. BRUTSCHY: *A new method of laser desorption mass spectrometry for the study of biological macromolecules*. Int. J. Mass Spec-

- trom. Ion Processes, 152(2-3):135–142, Februar 1996.
- [21] MORGNER, N., H. D. BARTH und B. BRUTSCHY: *A new way to detect noncovalently bonded complexes of biomolecules from liquid micro-droplets by laser mass spectrometry*. Aust. J. Chem., 59(2):109–114, 2006.
- [22] MCIVER, R. T.: *A trapped ion analyzer cell for ion cyclotron resonance spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., 41(4):555, 1970.
- [23] ALLEMANN, M., H. KELLERHALS und K. P. WANCZEK: *A new fourier-transform mass-spectrometer with a superconducting magnet*. Chem. Phys. Lett., 75(2):328–331, 1980.
- [24] MARSHALL, A.G., F. R. VERDUN: *Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry*. Elsevier, 1990.
- [25] MARSHALL, A. G., C. L. HENDRICKSON und G. S. JACKSON: *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer*. Mass Spectrom. Rev., 17(1):1–35, 1998.
- [26] MARSHALL, A. G.: *Ion cyclotron resonance mass spectrometry: a brief history*. Actualite Chimique, (1):18–22, Januar 2001.
- [27] CARAVATTI, P. und M. ALLEMANN: *The infinity cell - a new trapped-ion cell with radiofrequency covered trapping electrodes for fourier-transform ion-cyclotron resonance mass-spectrometry*. Org. Mass Spectrom., 26(5):514–518, Mai 1991.
- [28] SCHULZE, H.: *peakpick*. unpublished.
- [29] SCHINDLER, T.: *Untersuchungen zur Gasphasen-Reaktivität von kleinen Schwefelclusterionen an einem neu installierten Fourier-Transform-Resonanz-Massenspektrometer*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 1992.
- [30] GRAF, M.: *Entwicklung eines auf Evolutionsstrategien basierenden Computerprogrammes zum optimierten Anpassen kinetischer Daten aus FT-ICR Massenspektrometrie-Messungen*. Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [31] SUMMERS, R. L.: *NASA Technical Note TN D-5285*. Technischer Bericht, 1969.

- [32] BARTMESS, J. E. und R. M. GEORGIADIS: *Empirical-methods for determination of ionization gauge relative sensitivities for different gases.* Vacuum, 33(3):149–153, 1983.
- [33] WIES, S.: *Druckeichung an einem neuinstallierten FT-ICR-MS und anschliessende erste Messungen mit Myoglobin.* Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2003.
- [34] ANDERSON, M. L., M. S. FORD, P. J. DERRICK, T. DREWELLO, D. P. WOODRUFF und S. R. MACKENZIE: *Nitric oxide decomposition on small rhodium clusters,  $Rh_n^{+/-}$ .* J. Phys. Chem. A, 110(38):10992–11000, September 2006.
- [35] SU, T. und M. T. BOWERS: *Ion-polar molecule collisionseffect of molecular-size on ion-polar molecule rate constants.* J. Am. Chem. Soc., 95(23):7609–7610, 1973.
- [36] SU, T. und M. T. BOWERS: *Ion-polar molecule collisionsproton-transfer reactions of  $H_3^+$  and  $CH_5^+$  to geometric isomers of difluoroethylene, dichloroethylene, and difluorobenzene.* J. Am. Chem. Soc., 95(5):1370–1373, 1973.
- [37] SU, T. und M. T. BOWERS: *Theory of ion-polar molecule collisionscomparison with experimental charge-transfer reactions of rare-gas ions to geometric isomers of difluorobenzene and dichloroethylene.* J. Chem. Phys., 58(7):3027–3037, 1973.
- [38] SU, T. und M. T. BOWERS: *Ion-polar molecule collisions: the effect of ion size on ion-polar molecule rate constants; the parameterization of the average-dipole-orientation theory.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12(23):347–356, 1973.
- [39] KUMMERLOWE, G. und M. K. BEYER: *Rate estimates for collisions of ionic clusters with neutral reactant molecules.* Int. J. Mass Spectrom., 244(1):84–90, Juni 2005.
- [40] O'SHEA, P. G. und H. P. FREUND: *Laser technology; Free-electron lasers: Status and applications.* Science, 292(5523):1853–1858, Juni 2001.
- [41] <http://clio.lcp.u-psud.fr>, 2008.
- [42] CHAPUT, R., F. GLOTIN, G. HUMBERT, B. KERGOSIEN, J. LESREL, J. M. ORTEGA, L. SERIN, J. C. BOURDON, M. BERNARD, H. COULLE, M. DEHAMME, T. GARVEY, M. MENCİK, B. MOUTON, J. RODIER, P. ROUDIER und M. TAURIGNA: *Operation of*

- the CLIO accelerator*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 331(1-3):267–271, Juli 1993.
- [43] MARCOUILLE, O., M. CORLIER, G. HUMBERT, F. MARTEAU, J. M. ORTEGA, P. PEAUPARDIN und J. VETERAN: *A new undulator for the extension of the spectral range of the CLIO FEL*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 375(1-3):465–468, Juni 1996.
- [44] PRAZERES, R., F. GLOTIN, J. M. ORTEGA, C. RIPPON, R. ANDOUART, J. M. BERTSET, E. ARNAUD und R. CHAPUT: *Study of the "CLIO" FEL properties at long wavelengths*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 445(1-3):204–207, Mai 2000.
- [45] CHIAVARINO, B., M. E. CRESTONI, S. FORNARINI, J. LEMAIRE, P. MAITRE und L. MACALEESE:  *$\pi$ -complex structure of gaseous benzene-NO cations assayed by IR multiple photon dissociation spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., 128(38):12553–12561, September 2006.
- [46] SALPIN, J. Y., S. GUILLAUMONT, J. TORTAJADA, L. MACALEESE, J. LEMAIRE und P. MAITRE: *Infrared spectra of protonated uracil, thymine and cytosine*. Chem-PhysChem, 8(15):2235–2244, Oktober 2007.
- [47] SIMON, A., L. MACALEESE, P. MAITRE, J. LEMAIRE und T. B. MCMAHON: *Fingerprint vibrational spectra of protonated methyl esters of amino acids in the gas phase*. J. Am. Chem. Soc., 129(10):2829–2840, März 2007.
- [48] FENN, J. B., M. MANN, C. K. MENG, S. F. WONG und C. M. WHITEHOUSE: *Electrospray ionization for mass-spectrometry of large biomolecules*. Science, 246(4926):64–71, Oktober 1989.
- [49] BERG, C., M. BEYER, U. ACHATZ, S. JOOS, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Effect of charge upon metal cluster chemistry: Reactions of  $Nb_n$  and  $Rh_n$  anions and cations with benzene*. J. Chem. Phys., 108(13):5398–5403, April 1998.
- [50] BERG, C., M. BEYER, T. SCHINDLER, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Reactions of benzene with rhodium cluster cations: Competition between chemisorption and physisorption*. J. Chem. Phys., 104(20):7940–7946, Mai 1996.

- [51] WASHECHEK, D. M., E. J. WUCHERER, L. F. DAHL, A. CERIOTTI, G. LONGONI, M. MANASSERO, M. SANSONI und P. CHINI: *Synthesis, structure, and stereochemical implications of the  $[Pt_{19}(CO)_{12}(\mu_2-CO)_{10}]^{4-}$  tetraanionbicapped triple-decker all-metal sandwich of idealized fivefold ( $D_{5h}$ ) geometry*. J. Am. Chem. Soc., 101(20):6110–6112, 1979.
- [52] BALTEANU, I., U. ACHATZ, O. P. BALAJ, B. S. FOX, M. K. BEYER und V. E. BONDYBEY: *The effect of charge upon CO-adsorption by ionic group 5 and group 9 transition metal clusters*. Int. J. Mass Spectrom., 229(1-2):61–65, September 2003.
- [53] JABERG, S.: *Reaktivitätsstudien von Übergangsmetallclustern in der Gasphase mittels Fourier-Transformation-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie und Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation von Adipinsäure*. Doktorarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2008.
- [54] ARPE, H.-J.: *Industrielle Organische Chemie*. WILEY-VCH, 2007.
- [55] FREAS, R. B. und D. P. RIDGE: *Characterization of complexes of butanes with transition-metal atomic ions in the gas-phase*. J. Am. Chem. Soc., 102(23):7129–7131, 1980.
- [56] ARMENTROUT, P. B. und J. L. BEAUCHAMP: *Ion-beam studies of organometallic chemistry high-energy sampling of reaction intermediates involved in carbon-carbon bond-cleavage by transition-metals*. J. Am. Chem. Soc., 102(5):1736–1738, 1980.
- [57] ARMENTROUT, P. B., L. F. HALLE und J. L. BEAUCHAMP: *Ion-beam studies of the reactions of atomic cobalt ions with alkenes*. J. Am. Chem. Soc., 103(22):6624–6628, 1981.
- [58] STEINRUCK, H. P., W. HUBER, T. PACHE und D. MENZEL: *The adsorption of benzene monolayers and multilayers on Ni(111) studied by tpd and leed*. Surf. Sci., 218(2-3):293–316, August 1989.
- [59] HABERMEHL-CWIRZEN, K. M. E., J. KATAINEN, J. LAHTINEN und P. HAUTOJARVI: *An experimental study on adsorption of benzene on Co(0001)*. Surf. Sci., 507:57–61, Juni 2002.

- [60] FREAS, R. B. und D. P. RIDGE: *Effect of a CO ligand on the reactivity of  $\text{Co}_2^+$  toward alkanes*. J. Am. Chem. Soc., 106(3):825–826, 1984.
- [61] BALTEANU, I., O. P. BALAJ, M. K. BEYER und V. E. BONDYBEY: *Size-dependent dehydrogenation of ethane by cationic rhodium clusters in the gas phase*. Int. J. Mass Spectrom., 255:71–75, Oktober 2006.
- [62] ACHATZ, U., C. BERG, S. JOOS, B. S. FOX, M. K. BEYER, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Methane activation by platinum cluster ions in the gas phase: effects of cluster charge on the  $\text{Pt}_4$  tetramer*. Chem. Phys. Lett., 320(1-2):53–58, März 2000.
- [63] KUMMERLOWE, G., I. BALTEANU, Z. SUN, O. P. BALAJ, V. E. BONDYBEY und M. K. BEYER: *Activation of methane and methane- $d(4)$  by ionic platinum clusters*. Int. J. Mass Spectrom., 254(3):183–188, August 2006.
- [64] FREISER, B.: *Organometallic Ion Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [65] ELKIND, J. L., F. D. WEISS, J. M. ALFORD, R. T. LAAKSONEN und R. E. SMALLEY: *Fourier-transform ion-cyclotron resonance studies of  $\text{H}_2$  chemisorption on niobium cluster cations*. J. Chem. Phys., 88(8):5215–5224, April 1988.
- [66] WALTER, T.: *Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion von Eisenclustern mit Benzol und Acetonitril in der Gasphase mittels FT-ICR-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [67] NIEDNER-SCHATTEBURG, G.: *Struktur und Reaktivität ionischer Metall- und Molekülcluster mittels Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektroskopie*. Habilitationsschrift, Technische Universität München, 1996.
- [68] BERG, C., T. SCHINDLER, A. LAMMERS, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Dehydrogenation of xylene isomers on Niobium cluster cations  $\text{Nb}_n^+$  ( $n=2-26$ )*. J. Phys. Chem., 99(42):15497–15501, Oktober 1995.
- [69] N.N. GREENWOOD, A. EARNSHAW: *Chemie der Elemente*. VCH Weinheim, 1990.
- [70] HETTICH, R. L. und B. S. FREISER: *Gas-phase photodissociation of transition-metal*

- ion complexes and clusters.* Abstracts of papers of the American Chemical Society, 192:1–ANYL, September 1986.
- [71] GERHARDS, M., O. C. THOMAS, J. M. NILLES, W. J. ZHENG und K. H. BOWEN: *Cobalt-benzene cluster anions: Mass spectrometry and negative ion photoelectron spectroscopy.* J. Chem. Phys., 116(23):10247–10252, Juni 2002.
- [72] BALTEANU, I., O. P. BALAJ, M. K. BEYER und V. E. BONDYBEY: *Reactions of platinum clusters  $Pt_n^{+/-}$ ,  $n=1-24$ , with  $N_2O$  studied with isotopically enriched platinum.* Phys. Chem. Chem. Phys., 6(11):2910–2913, Juni 2004.
- [73] BALAJ, O. P., I. BALTEANU, T. T. J. ROSSTEUSCHER, M. K. BEYER und V. E. BONDYBEY: *Catalytic oxidation of CO with  $N_2O$  on gas-phase platinum clusters.* Angew. Chem., Int. Ed., 43(47):6519–6522, 2004.
- [74] WESENDROP, R. und H. SCHWARZ: *Catalytic benzene formation in the gas-phase reactions of  $MC_4H_4^+$  ( $M=Ru, Rh$ ) with  $C_2H_2$ .* Organometallics, 16(3):461–466, Februar 1997.
- [75] ZELINSKY, N. D. und M. B. TUROWA-POLLAK: *Noble metals as hydrogenisation and dehydrogenisation catalysts.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 58:1298–1303, 1925.
- [76] KOKALJ, A., N. BONINI, C. SBRACCIA, S. DE GIRONCOLI und S. BARONI: *Engineering the reactivity of metal catalysts: A model study of methane dehydrogenation on  $Rh(111)$ .* J. Am. Chem. Soc., 126(51):16732–16733, Dezember 2004.
- [77] AGUILERA-GRANJA, F., J. L. RODRÍGUEZ-LÓPEZ, K. MICHAELIAN, E. O. BERLANGA-RAMÍREZ und A. VEGA: *Structure and magnetism of small rhodium clusters.* Phys. Rev. B, 66(22):224410, Dec 2002.
- [78] ADLHART, C. und E. UGGERUD: *C-H activation of alkanes on  $Rh_n^+$  ( $n=1-30$ ) clusters: Size effects on dehydrogenation.* J Chem Phys, 123(21):214709, Dezember 2005.
- [79] ADHART, C. und E. UGGERUD: *Mechanisms of catalytic dehydrogenation of alkanes by rhodium clusters  $Rh_n^+$  probed by isotope labelling.* J Chem Phys, 124:191–198, März 2006.



- [80] SHARPE, P., J. M. CAMPBELL und C. J. CASSADY: *Size-specific reactivity of  $\text{Ag}_x^+$  and  $\text{Cu}_x^+$  ( $x=1-5$ ) with alcohols in the gas-phase*. *Organometallics*, 13(8):3077–3084, August 1994.
- [81] BERG, C., T. SCHINDLER, M. KANTLEHNER, G. NIEDNER-SCHATTEBURG und V. E. BONDYBEY: *Reactions of homonuclear and heteronuclear group Vb clusters with ethylene: evidence for structural isomers*. *Chem. Phys.*, 262(1):143–149, Dezember 2000.
- [82] ZAKIN, M. R., R. O. BRICKMAN, D. M. COX und A. KALDOR: *Dependence of metal cluster reaction-kinetics on charge state. I. reaction of neutral ( $\text{Nb}_x$ ) and ionic ( $\text{Nb}_x^+$ ,  $\text{Nb}_x^-$ ) niobium clusters with  $\text{D}_2$* . *J. Chem. Phys.*, 88(6):3555–3560, März 1988.
- [83] HAMRICK, Y., S. TAYLOR, G. W. LEMIRE, Z. W. FU, J. C. SHUI und M. D. MORSE: *Evidence of structural isomerism in small niobium clusters*. *J. Chem. Phys.*, 88(6):4095–4098, März 1988.
- [84] HAMRICK, Y. M. und M. D. MORSE: *Comparative cluster reaction studies of the V, Nb, and Ta series*. *J. Phys. Chem.*, 93(17):6494–6501, August 1989.
- [85] FORD, M. S., M. L. ANDERSON, M. P. BARROW, D. P. WOODRUFF, T. DREWELLO, P. J. DERRICK und S. R. MACKENZIE: *Reactions of nitric oxide on  $\text{Rh}_6^+$  clusters: abundant chemistry and evidence of structural isomers*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(5):975–980, 2005.
- [86] HARDING, D., M. S. FORD, T. R. WALSH und S. R. MACKENZIE: *Dramatic size effects and evidence of structural isomers in the reactions of rhodium clusters,  $\text{Rh}_n^{+/-}$ , with nitrous oxide*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(17):2130–2136, 2007.
- [87] PFEFFER, B., S. JABERG und G. NIEDNER-SCHATTEBURG: *Reactions of simple aromatic heterocycles with niobium cluster ions*. *J. Chem. Phys.*, to be published.
- [88] BERG, C.: *Reaktivität an Übergangsmetallclustern und solvatisierten Metallionen*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 1996.
- [89] BALTEANU, I., O. P. BALAJ, B. S. FOX-BEYER, P. RODRIGUES, M. T. BARROS, A. M. C. MOUTINHO, M. L. COSTA, M. K. BEYER und V. E. BONDYBEY: *Size-*

- and charge-state-dependent reactivity of azidoacetonitrile with anionic and cationic rhodium clusters Rh<sub>n</sub>*. *Organometallics*, 23(9):1978–1985, April 2004.
- [90] LIU, S. W., H. HORINO, A. KOKALJ, I. RZEZNICKA, K. IMAMURA, Y. S. MA, I. KOBAL, Y. OHNO, A. HIRATSUKA und T. MATSUSHIMA: *N<sub>2</sub> desorption in the decomposition of adsorbed N<sub>2</sub>O on Rh(110)*. *J. Phys. Chem. B*, 108(12):3828–3834, März 2004.
- [91] ZEIGARNIK, A. V.: *Adsorption and reactions of N<sub>2</sub>O on transition metal surfaces*. *Kinet. Catal.*, 44(2):233–246, 2003.
- [92] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: *Catalysis, Science and Technology*. Springer, 1984.
- [93] GROSS, J.: *Mass Spectrometry*. Springer, 2004.
- [94] YADAV, R. T., M. ICHIHASHI und T. KONDOW: *Origin of size-dependent reactivity of nickel cluster ions with methanol*. *J. Phys. Chem. A*, 108(35):7188–7192, September 2004.
- [95] KAPPES, M. M. und R. H. STALEY: *Gas-phase oxidation catalysis by transition-metal cations*. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(5):1286–1287, 1981.
- [96] BLAGOJEVIC, V., M. J. Y. JARVIS, E. FLAIM, G. K. KOYANAGI, V. V. LAVROV und D. K. BOHME: *Gas-phase reduction of oxides of nitrogen with CO catalyzed by atomic transition-metal cations*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42(40):4923–4927, 2003.
- [97] VAJDA, S., S. WOLF, T. LEISNER, U. BUSOLT, L. H. WOSTE und D. J. WALES: *Reactions of size-selected positively charged nickel clusters with carbon monoxide in molecular beams*. *J. Chem. Phys.*, 107(9):3492–3497, September 1997.
- [98] HOFFMAN, D. A. und J. B. HUDSON: *The adsorption and decomposition of N<sub>2</sub>O on nickel (100)*. *Surf. Sci.*, 180(1):77–88, Februar 1987.
- [99] HINTZ, P. A. und K. M. ERVIN: *Chemisorption and oxidation reactions of nickel group cluster anions with N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O*. *J. Chem. Phys.*, 103(18):7897–7906, November 1995.
- [100] JUSTES, D. R., N. A. MOORE und A. W. CASTLEMAN: *Reactions of vanadium and niobium oxides with methanol*. *J. Phys. Chem. B*, 108(12):3855–3862, März 2004.

- [101] OLIVEIRA, M. C., J. MARCALO, M. C. VIEIRA und M. A. A. FERREIRA: *Formation of some transition metal oxide cluster anions and reactivity towards methanol in the gas phase*. Int. J. Mass Spectrom., 187:825–835, April 1999.
- [102] ICHIHASHI, M., T. HANMURA, R. T. YADAV und T. KONDOW: *Adsorption and reaction of methanol molecule on nickel cluster ions,  $Ni_n^+$  ( $n=3-11$ )*. J. Phys. Chem. A, 104(51):11885–11890, Dezember 2000.
- [103] LUPO, D. W. und M. QUACK: *IR-laser photochemistry*. Chem. Rev., 87(1):181–216, Februar 1987.
- [104] NIEDNER-SCHATTEBURG, G.: *Infrared spectroscopy and ab initio theory of isolated  $H_5O_2^+$ : From buckets of water to the Schrodinger equation and back*. Angew. Chem., Int. Ed., 47(6):1008–1011, 2008.
- [105] FRIDGEN, T. D., T. B. MCMAHON, L. MACALEESE, J. LEMAIRE und P. MAITRE: *Infrared spectrum of the protonated water dimer in the gas phase*. J. Phys. Chem. A, 108(42):9008–9010, Oktober 2004.
- [106] ROSCIOLI, J. R., L. R. MCCUNN und M. A. JOHNSON: *Quantum structure of the intermolecular proton bond*. Science, 316(5822):249–254, April 2007.
- [107] LAGUTSCHENKOV, A. Doktorarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2008.
- [108] PANKIEWITZ, T., A. LAGUTSCHENKOV, G. NIEDNER-SCHATTEBURG, S. S. XANTHEAS und Y. T. LEE: *Infrared spectrum of  $NH_4^+(H_2O)$ : Evidence for mode specific fragmentation*. J. Chem. Phys., 126(7):074307, Februar 2007.
- [109] MERKERT, C.: *Messungen und Rechnungen der Infrarotspektren der deprotonierten Pimelin- und Korksäure*. Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2007.
- [110] LUCAS, B., G. GREGOIRE, J. LEMAIRE, P. MAITRE, F. GLOTIN, J. P. SCHERMANN und C. DESFRANCOIS: *Infrared multiphoton dissociation spectroscopy of protonated N-acetyl-alanine and alanyl-histidine*. Int. J. Mass Spectrom., 243(2):105–113, Mai 2005.
- [111] REINHARD, B. M.: *Chemistry of Microsolvated Metal Ions*. Doktorarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, 2003.

[112] LAGUTSCHENKOV, A.: *Calculations of Carnosin-Zinc*. unpublished.

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Explosionszeichnung der Laserverdampfungsquelle. . . . .	4
2.2. Entstehung der Cyclotronbewegung. . . . .	6
2.3. Schematische Darstellung der Cyclotron-, Magnetron- und <i>trapping</i> -Bewegung. . . . .	7
2.4. Schematische Darstellung der Detektion in einem FT-ICR-Massenspektrometer. . . . .	8
2.5. Schematischer Aufbau des FT-ICR-Massenspektrometers von der Laserverdampfungsquelle zur ICR-Zelle. . . . .	9
2.6. Schematischer Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers an CLIO. . . . .	14
2.7. Leistung des FEL an CLIO. . . . .	15
3.1. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Niobclustern mit Thiophen. . . . .	21
3.2. Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion des Cobaltclusters $\text{Co}_{11}^+$ mit Ethan. . . . .	26
3.3. Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan. . . . .	27
3.4. Strukturvorschläge für $[\text{Co}_n(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ . . . . .	28
3.5. Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol. . . . .	32
3.6. Schematisches Energiediagramm der Reaktion von Cobaltclustern mit Benzol. . . . .	34
3.7. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol. . . . .	38
3.8. Reaktionsschema von Cobaltclustern mit Benzol. . . . .	40
3.9. Gemittelte absolute partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Ionen mit Benzol. . . . .	41

3.10. Hypothetisches Modell der Adsorption von Benzol an einen Cobaltcluster. . .	42
3.11. Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid. . . . .	44
3.12. Absolute Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cobaltclustern mit Distickstoffmonoxid. . . . .	45
3.13. Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion des Rhodiumclusters $\text{Rh}_{15}^+$ mit Methanol.	50
3.14. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Kationen mit Methanol. . . . .	51
3.15. Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Me- thanol. . . . .	53
3.16. Hypothetische Angriffsmöglichkeiten des Methanols an einen Nickelcluster. .	55
3.17. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Methanol. . . . .	58
3.18. Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Anionen mit Me- thanol. . . . .	59
3.19. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster- Kationen mit Ethanol. . . . .	67
3.20. Reaktionsschema für die Umsetzung von Rhodiumcluster-Kationen mit Ethanol.	68
3.21. Intensitäts-Zeit-Profil der Reaktion des Rhodiumclusters $\text{Rh}_9^-$ mit Ethanol. . .	71
3.22. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Ethanol. . . . .	72
3.23. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster- Kationen mit Isopropanol. . . . .	76
3.24. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Isopropanol. . . . .	79
3.25. Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumclustern mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol. . . . .	84
3.26. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit $\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	87

---

3.27. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit $N_2O$ . . . . .	89
3.28. Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumclustern mit $N_2O$ . . . . .	91
3.29. Massenspektren von $Ni_5^+$ und $Ni_6^+$ mit CO. . . . .	98
3.30. Modell der untersuchten nickelclusterkatalysierten Oxidation von CO durch $N_2O$ . . . . .	104
3.31. Hypothetisches Modell der Adsorption von Methanol an einen Nickelcluster. . . . .	108
3.32. Reaktionsschema von Nickelcluster-Kationen mit Ethanol. . . . .	112
3.33. Hypothetisches Modell der Adsorption von Ethanol an Nickelcluster-Kationen. . . . .	112
3.34. Hypothetisches Modell der Reaktion von Ethanol zu Ethylen unter Wasserabspaltung am Nickeldimer-Kation. . . . .	113
3.35. Hypothetisches Modell der Reaktion von Ethanol zu Ethylen am Nickelmonomer-Kationen. . . . .	114
3.36. IRMPD-Spektren der protonierten Adipinsäure. . . . .	116
3.37. IRMPD-Spektren der deprotonierten Adipinsäure. . . . .	118
3.38. Strukturformel von Carnosin. . . . .	119
3.39. IRMPD-Spektrum des protonierten Carnosin-Dimers. . . . .	119
3.40. IRMPD-Spektrum des protonierten Carnosin-Dimers (mit Zunahme, <i>yield</i> der Fragmentionen). . . . .	120
3.41. IRMPD-Spektrum und theoretisch berechnete Spektren von Carnosin-Zink. . . . .	121





# Tabellenverzeichnis

2.1. Nachweisempfindlichkeit $R_x$ für verwendete Gase . . . . .	11
3.1. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Ethan . . . . .	29
3.2. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Benzol. . . . .	35
3.3. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Benzol. . . . .	39
3.4. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid . . . . .	46
3.5. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cobaltcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid . . . . .	46
3.6. Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Methanol. . . . .	56
3.7. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodium- clusterhydrid-Anionen mit Methanol. . . . .	60
3.8. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Methanol. . . . .	61
3.9. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Kationen mit Ethanol. . . . .	73
3.10. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster- Anionen mit Ethanol. . . . .	74

3.11. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Isopropanol. . . . .	81
3.12. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol. . . . .	82
3.13. Relative partielle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Isopropanol. . . . .	82
3.14. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Rhodiumcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid. . . . .	88
3.15. Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Rhodiumcluster-Anionen mit Distickstoffmonoxid. . . . .	90
3.16. Isotopenverteilung des Nickels. . . . .	94
3.17. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Kohlenmonoxid. . . . .	99
3.18. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Distickstoffmonoxid. . . . .	101
3.19. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von $\text{Ni}_2^+$ durch $\text{N}_2\text{O}$ in Gegenwart von $\text{CO}$ . . . . .	103
3.20. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Methanol. . . . .	107
3.21. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Nickelcluster-Kationen mit Ethanol. . . . .	111

---

## DANKE

- Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg möchte ich für die Betreuung, die interessante Themenstellung und den mir dabei gewährten Freiraum danken, sowie für die vielen Möglichkeiten, u.a. auf Konferenzen, über den Tellerrand hinauszuschauen.
- Meiner unermüdlichen Mitstreiterin Stephanie Jaberg möchte ich besonders danken für die tolle Zusammenarbeit und ihre Verlässlichkeit beim Kampf um die Cluster. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden. Danke für deine Freundschaft!
- Anita Lagutschenkov danke ich für ihre theoretischen Rechnungen zu den CLIO-Messungen. Danke für die gute Zusammenarbeit und für die gemeinsamen Kaffeepausen mit Schoki.
- Bernd Hofferberth danke ich herzlich für seine Unterstützung und Hilfe im Labor, wann immer wir ihn gebraucht haben. Danke, dass man sich immer auf dich verlassen konnte und für die netten Gespräche am frühen morgen!
- Den aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises und der Physikalischen Chemie möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit, das tolle Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit danken. Heinrich Kampschulte, Lars Barzen, Christine Merkert, Fabian Menges, Stefan Ambrus, Christoph Riehn und Matthias Stolte, ich wünsche Euch viel Erfolg und Signal!
- Frau Krull möchte ich zum einen für die vielen netten Worte herzlich danken. Zum anderen haben Sie und Frau Heieck mir immer zuverlässig bei allen bürokratischen Dingen geholfen. Danke für Ihre Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit!
- Danken möchte ich auch all denen, die dafür gesorgt haben, dass die Computerwelt läuft: Thomas Weber, Lars Barzen und Markus Mang.
- Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises und den Kollegen der Physikalischen Chemie: Tanja Walter, Tobias Pankewitz, Nicole Menges, Martin Albert, Michael Graf, Hartmut Schulze, Thomas Weber, Graziano Archetti, Mark Goebel, Ulrich Rösch, danke ich für ein tolles Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit, die Hilfe und viele lustige Stunden im Kaffeezimmer.

- 
- Den Studenten, die bei mir ihr Forschungs- und Vertiefungspraktikum durchgeführt haben: Fabian Menges, Phillip Bellion, Xiaojuan Tang, Jie Chen, Martin Wilhelmi und Katrin Eckert danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Beiträge, die zum Teil in diese Arbeit eingeflossen sind.
  - Bei CLIO/Paris möchte ich Joel Lemaire und Philippe Maître für die Unterstützung und Hilfe während der Messungen danken.
  - Der Metall- und Elektrowerkstatt danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre schnelle Hilfe, wenn es mal wieder dringend war.
  - Ein herzliches Dankeschön geht an meine Familie und meine Freunde. Besonders meinen Eltern bin ich zu großem Dank verpflichtet, sie haben mich auf meinem Weg in allen Belangen unterstützt und aufgefangen. Danke Magnus, Momo und Fabian für viele aufmunternde Telefonate. Anja mit Emely und Kai, danke dass es euch gibt!
  - Markus, danke für alles!

# A. Anhang

Konzepte zur Puplication:

B. Pfeffer, S. Jaberg und G. Niedner-Schatteburg:

Reactions of simple aromatic heterocycles with niobium cluster ions  
submitted to J. Chem. Phys

S. Jaberg, B. Pfeffer, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, L. Lemaire und P. Mâitre:

Intramolecular hydrogen bonding in protonated and deprotonated adipic acid ions probed by  
Free-Electron-Laser IR multiphoton dissociation

Vorbereitet zur Veröffentlichung

---

# Lebenslauf

## **Persönliche Angaben:**

Name: Britta Pfeffer  
Geburtsdaten: 30.11.1978 in Kirn

## **Ausbildung**

### *Schulbildung*

1985-1989      Grundschule Monzingen  
1989-1998      Emanuel-Felke-Gymnasium Bad Sobernheim  
1998            Abschluss: Abitur

### *Studium*

1998-2003      Studium am Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern  
04.2002–08.2002    Auslandsaufenthalt an der Universität Glasgow  
12.2003        Abschluss als Diplom-Chemikerin  
                  Thema der Diplomarbeit:  
                  Charakterisierung von Dipeptid-Metall-Komplexen durch Isotopenaustausch  
seit 01.2004      Promotion als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Chemie,  
                  Technische Universität Kaiserslautern, Fachrichtung Physikalische Chemie  
                  unter Betreuung von Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

---

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit bestätige ich, Britta Pfeffer, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Kaiserslautern, im Juni 2008

---